

„Anwendung von porösem Glas als Trägermaterial in der Übergangsmetallkatalyse“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Christine Schmöger

geboren am 02. Juni 1982 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Rainer Beckert (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18.11.2009

Danksagung

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka für die Vergabe der interessanten Thematik, für die zahlreichen Diskussionen, fachlichen Anregungen, die stetige Hilfsbereitschaft und die Anfertigung des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Da diese Arbeit nicht ohne technische Unterstützung zustande gekommen wäre, möchte ich mich bei Antje Tied, Gisela Gottschalt, Beate Fähndrich und Renate Grunert für ihre stetige Hilfsbereitschaft bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an:

Dr. Achim Stolle, der mir in allen chemischen Belangen immer zur Seite stand, jede Frage mit Engelsgeduld beantwortete und für die stete Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Tony Szuppa und Antje Tied danke ich für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre und die vielen Diskussionsrunden im Labor 014.

Gisela Gottschalt danke ich für die tatkräftige praktische Unterstützung zu dieser Arbeit.

Silke Leonhardt und Franziska Schneider danke ich für die freundliche Atmosphäre und Zusammenarbeit in den letzten 3 Jahren und die netten Frühstücksrunden (Silke).

Ulrich Mansfeld möchte ich für seinen Beitrag zu dieser Arbeit während seines Tutorpraktikums danken.

Ein herzlicher Dank geht ebenfalls an Dr. W. Bonrath (DSM Nutritional Products) für interessante Diskussionen, Bereitstellung von Chemikalien und die Ermöglichung von Arbeitsaufenthalten bei DSM (Kaiseraugst, Schweiz).

Herrn Dr. Völksch (Otto-Schott Institut für Glaschemie) danke ich für die durchgeführten REM-Messungen und deren Auswertung.

Herrn Dr. N. Theissen (Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mühlheim) danke ich für die durchgeführten TEM-Messungen.

Herrn Dr. Keller danke ich für die am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT) durchgeführten XPS-Messungen der verschiedenen Katalysatoren.

Bei allen früheren und aktuellen Kollegen am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena möchte ich mich für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Meiner Familie und besonders meinen Freunden danke ich für die Unterstützung während meiner Promotion, besonders in der für mich sehr schwierigen Zeit und für die Motivation in den vergangenen 3 Jahren.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Inhaltsverzeichnis	5
Verwendete Abkürzungen	7
Tabellenverzeichnis	8
Abbildungsverzeichnis	10
Formelschemaverzeichnis	14
1. Einleitung, Ziel und Aufgabenstellung	15
2. Theoretischer Teil	19
2.1 Katalyse.....	19
2.1.1 Aktivität, Selektivität und Stabilität von Katalysatoren	21
2.1.2 Einteilung der Katalysatoren	23
2.2 Die heterogene Katalyse.....	27
2.2.1 Trägermaterialien für die heterogene Katalyse	27
2.2.2 Poröses Glas als neuartiges Trägermaterial.....	29
2.3 Hydrierungen.....	32
2.3.1 Selektive Hydrierung von funktionellen Gruppen	35
2.3.2 Wichtige Aspekte zur katalytischen Hydrierung.....	37
2.3.3 Selektive Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde	39
2.3.4 Selektive Hydrierung von Alkadienen	43
2.3.5 Selektive Hydrierungen von Alkinen	45
2.3.6 Mikrowellen-assistierte Hydrierungen.....	47
3. Ergebnisse und Diskussion.....	50
3.1 Vergleich der Trägermaterialien mittels Hydrierung von Benzalacetophenon (1)	51
3.1.1 Charakterisierung der Träger, Metallverbindungen und Katalysatoren	57
3.1.2 Vergleich der Trägermaterialien TP, Si1 und Al1.....	67
3.1.3 Parametervariation bei der Hydrierung von Benzalacetophenon (1)	71
3.2 Hydrierung verschiedener Verbindungen mit Pd/TB.....	77
3.2.1 Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen	77
3.2.2 Hydrierung von isolierten Doppelbindungen	91
3.2.3 Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen.....	103

3.2.4	Hydrierung von X-N Mehrfachbindungen	111
3.3	Hydrierungen mit dem beschichtetem Trägersystem TRISOPERL®	115
3.3.1	M/TP katalysierte Hydrierungen in der Schüttelapparatur	117
3.3.2	M/TP katalysierte Hydrierungen in der Mikrowellenapparatur	124
3.3.3	M/TP katalysierte Hydrierungen im Stahlautoklaven	130
3.4	C-C-Kopplungsreaktionen in der Mikrowellenapparatur	137
3.4.1	Suzuki-Reaktion	138
3.4.2	Heck-Reaktion	140
3.4.3	Sonogashira-Reaktion	142
4.	Zusammenfassung	146
5.	Experimenteller Teil	149
5.1	Verwendete Chemikalien	149
5.2	Charakterisierung der Trägermaterialien	153
5.3	Herstellung der Katalysatorsysteme	154
5.4.	Reaktionsführung und Durchführung der Flüssigphasenhydrierungen	157
5.4.1	Flüssigphasenhydrierungen in der Schüttelapparatur	157
5.4.2	Flüssigphasenhydrierung in der Mikrowellenapparatur	158
5.4.3	Flüssigphasenhydrierungen im Stahlautoklav	160
5.5	Reaktionsführung und Durchführung der C-C-Kopplungsreaktionen	162
5.6	Analytik	164
6.	Literaturverzeichnis	166
	Selbständigkeitserklärung	176
	Publikationen und Tagungsbeiträge	177
	Anhang	180

Verwendete Abkürzungen

A	Ausbeute
E_A	Aktivierungsenergie
E_B	Bindungsenergie
k	Geschwindigkeitskonstante
p_{atm}	Atmosphärendruck (1013,25 mbar)
$S_{\text{max},i}$	maximale Selektivität einer Verbindung
T	Temperatur
t	Zeit
U_i	Umsatz bezogen auf eine Verbindung i
x	Molenbruch
$x_{\text{max},i}$	maximaler Molenbruch einer Verbindung
acac	Acetylacetonat-Gruppe ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)
AcOEt	Ethylacetat
demin.	demineralisiert
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
LM	Lösungsmittel
M	Metall
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
QRS	Quarz-Reaktor-System
RT	Raumtemperatur
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
$V(\text{H}_2, \text{theo.})$	theoretischer Wasserstoffverbrauch (bezogen auf ein Doppelbindungs-äquivalent)

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Eckdaten zur Geschichte industrieller katalytischer Verfahren	20
Tabelle 2.2:	Vergleich homogener und heterogener Katalyse.....	24
Tabelle 2.3:	Einteilung der Vollkatalysatoren nach Art der Herstellung	26
Tabelle 2.4:	Einteilung der Trägerkatalysatoren nach Art der Herstellung.....	26
Tabelle 2.5:	Beispiele für Trägermaterialien und ihre Einsatzgebiete	28
Tabelle 2.6:	Auswahl von Hydrierungen mit unterschiedlichen Wasserstoff-Quellen .	32
Tabelle 2.7:	Mehrfachbindungen und mögliche Reduktionsmittel	36
Tabelle 2.8:	Netzwerk der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden.....	40
Tabelle 2.9:	Allgemeine Hydrierung von Alkinen zu Alkenen bzw. Alkanen sowie chemische und physikalische Faktoren der Reduktion	46
Tabelle 2.10:	Übersicht über mikrowellen-assistierte Hydrierungen	48
Tabelle 3.1:	Verwendete Trägermaterialien	51
Tabelle 3.2:	Geschwindigkeitskonstanten sowie Zeit für einen Umsatz von 25, 50 und 75% bei Hydrierung von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren	56
Tabelle 3.3:	Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Calcinierungstemperatur am Träger TB	58
Tabelle 3.4:	Spezifische Parameter der Träger TP, Si1 und Al1	67
Tabelle 3.5:	Geschwindigkeitskonstanten und Umsätze für die Hydrierung von Benzalacetophenon in verschiedenen Lösungsmitteln	75
Tabelle 3.6:	Erhaltene Absorbanzen für die Hydrierung von Azobenzen.....	113
Tabelle 3.7:	Metallverbindungen zur Beschichtung des Trägers TRISOPERL [®]	115
Tabelle 3.8:	Druck- und Temperaturparameter für die verwendeten Apparaturen	116
Tabelle 3.9:	Vergleich der maximalen Selektivitäten und der Umsätze für die Hydrierung von Citral mit verschiedenen Katalysatorsystemen.....	120
Tabelle 3.10:	Vergleich der katalytische Aktivität der Katalysatoren bei der Reduktion der Substrate Benzalacetophenon, <i>E/Z</i> -Citral und Verbenon.....	136
Tabelle 3.11:	Eingesetzte Arylhalogenide für C-C-Kopplungsreaktionen.....	137
Tabelle 3.12:	Umsatz der Arylhalogenide in der Suzuki-Reaktion mit Phenylboronsäure bei Verwendung verschiedener Basen	139
Tabelle 4.1:	Poröse Glasträger TB und TP	146
Tabelle 5.1:	Eigenschaften und Bezeichnungen der verwendeten Trägermaterialien.	149
Tabelle 5.2:	Verwendete Metallverbindung zur Katalysatorherstellung.....	150

Tabelle 5.3:	Verwendete Reagenzien für die Hydrierreaktionen.....	151
Tabelle 5.4:	Verwendete Reagenzien für die Kopplungsreaktionen.....	152
Tabelle 5.5:	Verwendete Lösungsmittel für die Hydrier- und Kopplungsreaktionen .	152
Tabelle 5.6:	Eckdaten der Metallverbindungen zur Herstellung der verschiedenen Katalysatoren sowie die gewählten Calcinierungstemperaturen	155
Tabelle 5.7:	Abwandlungen des Herstellungsprozesses in der Metallbeladung und Calcinierungszeit	156
Tabelle 5.8:	Verwendete Ansätze für die Suzuki-, Heck- und Sonogashira-Reaktion	162
Tabelle 5.9:	Zeit-Temperatur-Programme für C-C-Kopplungsreaktionen.....	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Einteilung der Katalysatorsysteme	23
Abbildung 2.2: Ternäres Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit Entmischungsbereich nach sowie Lage der Gläser vom VYCOR- und Pyrex-Typ	30
Abbildung 3.1: Umsatz von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis variierender TRISOPOR [®] Träger	53
Abbildung 3.2: Umsatz von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis variierender TRISOPOR [®] - und TRISOPERL [®] -Träger	54
Abbildung 3.3: Umsatz von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis unterschiedlicher Trägermaterialien	55
Abbildung 3.4: Mikroskopische Aufnahme von TRISOPOR [®] und TRISOPERL [®]	59
Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen des Katalysators Pd/TP	60
Abbildung 3.6: TEM-Aufnahmen des Katalysators Pd/TB	61
Abbildung 3.7: EDX-Spektrum vom unbehandeltem porösen Glas und mit 1m % Pd beschichtetem Katalysator	62
Abbildung 3.8: XPS-Spektrum von Pd/TB vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung	63
Abbildung 3.9: XPS-Spektren von Ce/Pd/TP(I) von Pd und Ce nach der Calcinierung und nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung	64
Abbildung 3.10: XPS-Spektren von Ce/Pd/TP(II) von Pd und Ce nach der Calcinierung und nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung	64
Abbildung 3.11: XPS-Spektrum von Pt/TP vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung.	65
Abbildung 3.12: XPS-Spektren von Rh/TP und Rh-A/TP vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung	67
Abbildung 3.13: Vergleich der Umsätze von Benzalacetophenon, Verbenon, <i>N</i> - Benzylidenanilin und 1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -Cyclooctadien für die drei Katalysatoren Pd/TP, Pd/Si1, Pd/Al1	68
Abbildung 3.14: Umsatz von Benzalacetophenon mit Pd/TB mit unterschiedlicher Pd- Beladung	72
Abbildung 3.15: Umsatz von Benzalacetophenon mit dem Katalysator Pd/TB ohne bzw. mit Calcinierung des Katalysators zwischen den Einsätzen	73

Abbildung 3.16: Umsatz von Benzalacetophenon mit bei unterschiedlichen Calcinierungszeiten hergestelltem Pd/TB	74
Abbildung 3.17: Umsatz von Benzalacetophenon am System Pd/TB mit verschiedenen Lösungsmitteln	75
Abbildung 3.18: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Benzalacetophenon bzw. 4-Hydroxybenzylidenaceton.....	80
Abbildung 3.19: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Citronellal und β -Citronellol	83
Abbildung 3.20: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs bzw. Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz für die Hydrierung von Citral.....	84
Abbildung 3.21: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Verbenon	85
Abbildung 3.22: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs, des Umsatzes und der Selektivität für die Hydrierung von Pulegon	87
Abbildung 3.23: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von α -Isophoron bzw. β -Isophoron	88
Abbildung 3.24: Zeitabhängigkeit des Umsatzes für die Hydrierung von verschiedenen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen	89
Abbildung 3.25: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und Umsatzes für die Hydrierung von β -Citronellen und die Selektivität der Produkte	92
Abbildung 3.26: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und Umsatzes für die Hydrierung von Limonen und die Selektivität der Produkte	94
Abbildung 3.27: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und Umsatzes für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien und die Selektivität der Produkte.....	97
Abbildung 3.28: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und Umsatzes für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien und die Selektivität der Produkte.....	97
Abbildung 3.29: Abhängigkeit der Selektivität von Cycloocten vom Umsatz für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien.....	98
Abbildung 3.30: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von α - und β - Pinen	100
Abbildung 3.31: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und des theoretischen Wasser- stoffverbrauches für die Hydrierung von Ölsäuremethylester bzw. Ölsäure	101
Abbildung 3.32: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs, des Umsatzes und der Selektivität für die Hydrierung von Dehydrolinalool	104

Abbildung 3.33: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Linalool und Wasserstoffverbrauch für die Hydrierung von Linalool und Dehydrolinalool	105
Abbildung 3.34: Zeitabhängigkeit des Umsatzes für die Hydrierung von Substraten ähnlicher Struktur	106
Abbildung 3.35: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs bzw. Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz für die Hydrierung von Diphenylacetylen	108
Abbildung 3.36: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs, des Umsatzes und der Selektivität für die Hydrierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol	109
Abbildung 3.37: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs und Umsatzes für die Hydrierung von <i>N</i> -Benzylidenanilin und die Selektivität der Produkte.....	112
Abbildung 3.38: Zeitabhängigkeit des Umsatzes bzw. des Molenbruchs für die Hydrierung von Benzalacetophenon	118
Abbildung 3.39: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Benzalacetophenon mit Pt/TP	119
Abbildung 3.40: Zeitabhängigkeit des Umsatzes bzw. Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz für die Hydrierung von Citral.....	119
Abbildung 3.41: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Citral mit Pt/TP	121
Abbildung 3.42: Zeitabhängigkeit des Umsatzes bzw. des Molenbruchs für die Hydrierung von Verbenon.....	121
Abbildung 3.43: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von Verbenon mit Pt/TP	122
Abbildung 3.44: Umsatz für die Hydrierung von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei RT bzw. 50 °C	125
Abbildung 3.45: Zeitabhängigkeit des Umsatzes für die Hydrierung von Benzalacetophenon mit Pd/TP bei verschiedenen Drücken und Temperaturen	126
Abbildung 3.46: Umsatz für die Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei RT bzw. 50 °C	127
Abbildung 3.47: Druckabhängigkeit des Umsatzes für die Hydrierung von Citral mit Pd/TP bei zwei verschiedenen Reaktionszeiten sowie die resultierende Selektivität von Citronellal	128
Abbildung 3.48: Umsatz für die Hydrierung von Verbenon mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei Raumtemperatur bzw. 50 °C.....	129

Abbildung 3.49: Umsatz für die Hydrierung von Benzalacetophenon mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT	131
Abbildung 3.50: Produktverteilung als Molenbruch für die Hydrierung von Benzalacetophenon mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken.....	132
Abbildung 3.51: Umsatz für die Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT	133
Abbildung 3.52: Citronellalselektivität bei der Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT.....	133
Abbildung 3.53: Produktverteilung als Molenbruch für die Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken	134
Abbildung 3.54: Umsatz für die Hydrierung von Verbenon mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 10 bar und RT	135
Abbildung 3.55: Produktverteilung als Molenbruch für die Hydrierung von Verbenon mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken	135
Abbildung 3.56: Umsatz von Arylhalogeniden in der Heck-Reaktion mit Styrol bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Zeit-Temperatur-Programme	142
Abbildung 3.57: Selektivität S_{13} und S_{29a} der Sonogashira-Reaktion von Arylhalogeniden mit Phenylacetylen bei Verwendung verschiedener Katalysatoren.....	144
Abbildung 3.58: Umsatz von Halogenbenzolen in der Sonogashira-Reaktion mit Phenylacetylen bei Verwendung unterschiedlicher Zeit-Temperatur-Programme	145
Abbildung 5.1: Mikrowellengerät Multisynth und QRS der Firma MLS, Leutkirch	159
Abbildung 5.2: Temperatur-Druck-Energie-Diagramm für Hydrierreaktion im QRS	159
Abbildung 5.3: Stahlautoklav auf Magnetrühr Tisch	161

Formelschemaverzeichnis

Schema 1.1:	Substrate für die heterogen-katalysierte Flüssigphasenhydrierung	18
Schema 2.1:	Strukturen der assoziativen Adsorption α,β -ungesättigter Aldehyde	41
Schema 2.2:	Reaktionsschema der Hydrierung von Alkenen	43
Schema 2.3:	Hydrierung von Butadien	44
Schema 3.1:	Hydrierung von Benzalacetophenon und mögliche Produkte	52
Schema 3.2:	Hydrierung von Verbenon	69
Schema 3.3:	Hydrierung von <i>N</i> -Benzylidenanilin	70
Schema 3.4:	Hydrierung von 1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -Cyclooctadien	70
Schema 3.5:	Verwendete α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.....	78
Schema 3.6:	Hydrierungsprodukte von 4-Hydroxybenzylidenaceton	79
Schema 3.7:	Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral.....	82
Schema 3.8:	Hydrierung von β -Citronellol	82
Schema 3.9:	Hydrierung von Pulegon.....	86
Schema 3.10:	Hydrierung von α -Isophoron und β -Isophoron.....	88
Schema 3.11:	Verwendete Substrate mit isolierter Doppelbindung.....	91
Schema 3.12:	Hydrierung von β -Citronellen.....	92
Schema 3.13:	Hydrierung von Limonen.....	94
Schema 3.14:	Entstehende Nebenprodukte bei der Hydrierung von Limonen	95
Schema 3.15:	Hydrierung von α - bzw. β -Pinen.....	99
Schema 3.16:	Hydrierung von Ölsäuremethylester bzw. Ölsäure	101
Schema 3.17:	Verwendete Substrate mit C-C-Dreifachbindung.....	103
Schema 3.18:	Hydrierung von Linalool bzw. Dehydrolinalool.....	104
Schema 3.19:	Substrate ähnlicher Struktur mit C-C-Doppelbindung	106
Schema 3.20:	Hydrierung von Diphenylacetylen	107
Schema 3.21:	Hydrierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol.....	109
Schema 3.22:	Hydrierung von Benzaldehydoxim	112
Schema 3.23:	Hydrierung von Azobenzen	113
Schema 3.24:	Hydrierung von Benzonitril	114
Schema 3.25:	Pd/TP katalysierte Suzuki-Reaktion von Arylhalogeniden	138
Schema 3.26:	Pd/TP katalysierte Heck-Reaktion von Arylhalogeniden	141
Schema 3.27:	Pd/TP katalysierte Sonogashira-Reaktion von Arylhalogeniden.....	143

1. Einleitung, Ziel und Aufgabenstellung

In der heutigen Zeit werden über 80% aller chemischen Erzeugnisse über heterogen katalysierte Prozesse in einem oder mehreren Produktionsschritten erzeugt. Damit stellt die Katalyse den zentralen Punkt in der chemischen Industrie und für umweltfreundliche Technologien dar [1]. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts ermöglicht die Verknüpfung verschiedener chemischer, physikalischer und technischer Bereiche die schnelle Entwicklung zahlreicher katalytischer Reaktionen. Die von Fritz Haber 1909 entwickelte Ammoniak-Synthese stellt eine der ersten und heute noch wichtigsten großtechnischen Anwendungen der Katalyse dar. Ihm gelang die Stickstofffixierung mittels Osmium-Katalysator [2]. Dies ermöglichte die einfache Synthese von Düngemitteln, welche für die gesamte Weltbevölkerung essenziell waren, da sie die Ernährungsgrundlage sicherten. Die Möglichkeit, katalytische Reaktionen in Gas- oder Flüssigphase mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren bzw. Biokatalysatoren durchzuführen, eröffnet Wege für ein breites Anwendungsgebiet in nahezu allen Bereichen der Industrie.

Die verschiedenen Formen der Katalyse spielen in allen Bereichen der organischen Synthese eine wichtige Rolle, da sie ökonomische und ökologische Methoden darstellen, um sowohl simple als auch komplexe Moleküle zu synthetisieren [3]. Die heterogene und homogene Katalyse weisen zahlreiche Vor- und Nachteile auf. Da sich bei der homogenen Katalyse alle Reaktanden und der Katalysator in der gleichen Phase befinden, existieren hier oft Probleme in der Produkt- und/oder Katalysatorabtrennung aus dem Reaktionsgemisch. Die erreichten Selektivitäten sind dagegen sehr hoch und Diffusionsprobleme spielen so gut wie keine Rolle. Dies macht eine Anwendung in der Feinchemie und Pharmazie sinnvoll, da so sehr spezielle Produkte mit hohen Selektivitäten erzeugt werden [4]. Die heterogene Katalyse dagegen ist besonders geeignet für großtechnische Einsätze in der Industrie. Da der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand (meist fest) als die Reaktanden vorliegt, kann er leicht abgetrennt und recycelt werden [5,6]. Heterogene Katalysatoren können oft für viele Katalysezyklen verwendet werden, ohne dass die Aktivität oder Selektivität vermindert wird. Durch den Einsatz von Trägerkatalysatoren sind sehr umweltfreundliche und rohstoffsparende Systeme im Einsatz. Es werden nur geringe Mengen katalytisch aktives Metall auf einem Trägermaterial verwendet. Trägermaterialien, wie Aluminiumoxide, Kieselgele oder Graphit werden als günstige und nicht-toxische Materialien eingesetzt. Ein großer Teil der

Forschung beschäftigt sich heutzutage mit einer Modifikation und Spezifizierung der Träger, um die Selektivitäten und Aktivitäten der Katalysatoren zu verbessern. Besonders effektiv für industrielle Einsätze sind die Trägerkatalysatoren, da sie in fast allen gewünschten Formen hergestellt (Faser, Perlen, Pellets, Stränge) und in die technischen Anlagen eingeführt werden können. Im Rahmen der Forschungen werden des Weiteren Materialien verwendet, welche von den üblichen Standardträgern abweichen. Dazu gehören Kohlenstoffmaterialien (Nanotubes), aber auch neuartige Glasmaterialien (poröse Gläser). Die porösen Glasmaterialien weisen zahlreiche, für die Katalyse wichtige Vorteile auf [7,8]. Sie besitzen hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität. Im Herstellungsprozess können Porendurchmesser bzw. -volumen und Teilchengröße definiert eingestellt und an die entsprechende Anwendung angepasst werden.

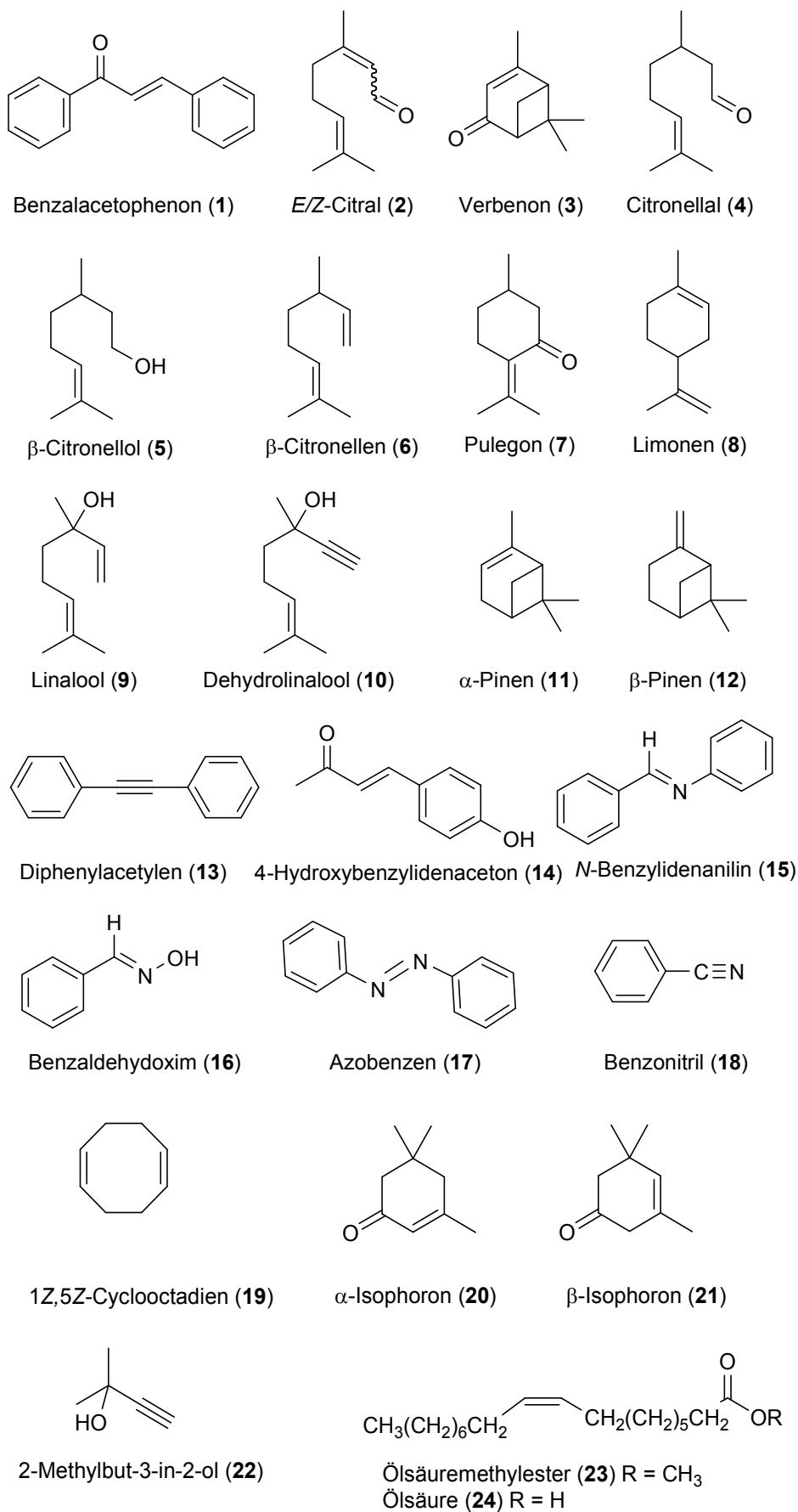
Eine Minimierung des produzierten Abfalls mit gleichzeitiger Einsparung von Rohstoffen und Energie spielt eine entscheidende Rolle in heutigen Forschungsarbeiten. Die Industrie ist bestrebt, kostengünstig zu produzieren und dabei verpflichtet ebenso umwelttechnische Aspekte zu beachten [9]. Es existiert eine Fülle an katalytischen Reaktionen zur Herstellung von Feinchemikalien, pharmazeutischen oder agrochemischen Produkten. Die Herstellung von Duft- und Aromastoffen sowie Vitaminen und anderen Nahrungsmittelzusätzen ist essenziell für die gesamte Weltbevölkerung [10].

Die katalytische Hydrierung nimmt dabei einen hohen Stellenwert ein und ist von hoher praktischer Wichtigkeit. Die Vielseitigkeit der Hydrierung liegt in der selektiven Umwandlung von funktionalen Gruppen in hochfunktionalisierte Moleküle. Dabei sind oft milde Reaktionsbedingungen möglich und es werden hohe selektive Umsätze und quantitative Ausbeuten erzeugt [11]. Die Entwicklungen und Forschungen konzentrieren sich in der heutigen Zeit auf die Verbesserung der Selektivität bestehender aktiver Katalysatorsysteme (z.B. Lindlar-Katalysator). Der Einsatz von verschiedenen hydrieraktiven Metallen (Pd, Pt, Rh, Ru, Ni) ermöglicht die Reduktion von verschiedenen funktionalen Gruppen im Molekül (z.B. C-C-, C-O- oder aromatische Doppelbindungen).

Das Ziel dieser Arbeit soll es sein, poröses Glas als Trägermaterial für Katalysatoren einzusetzen und in verschiedenen Reaktionen zu testen und erhaltene Ausbeuten, Umsätze und Selektivitäten zu vergleichen. Die Katalysatoren werden über ein Nass-imprägnierungsverfahren hergestellt und in der heterogenen Flüssigphasenhydrierung (mit molekularem Wasserstoff) getestet. Die Aufgabenstellung umfasst zu großen Teilen Hydrierungen der Modellsubstanz Benzalacetophenon (**1**, Schema 1.1) unter Variation verschiedener Reaktionsparameter. Die Versuche werden in drei verschiedenen Hydrierapparaturen durchgeführt: Schüttelapparatur (Raumtemperatur, Atmosphärendruck), Mikrowellenapparatur ($\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\leq 8\text{ bar}$) und Stahlautoklav (Raumtemperatur, $\leq 50\text{ bar}$). In der Mikrowellenapparatur wird ein neues Reaktorsystem - QRS - verwendet und im Rahmen der Arbeit weiterentwickelt.

In der Schüttelapparatur werden vergleichende Versuche mit porösen Gläsern und anderen Trägermaterialien (z.B. Al_2O_3 , SiO_2) sowie Recyclisierungsversuche durchgeführt. Des Weiteren werden mit dem Träger TRISOPOR[®] zahlreiche Substrate aus verschiedenen Substanzklassen hydriert (Schema 1.1). Der Träger TRISOPERL[®] wird im Weiteren mit verschiedenen Metallen beschichtet und die Verbindungen Benzalacetophenon (**1**), *E,Z*-Citral (**2**) und Verbenon (**3**) in den drei Apparaturen hydriert.

Um die zahlreichen möglichen Anwendungsgebiete der Katalysatoren auf Basis poröser Glasträger zu zeigen, werden ebenfalls verschiedene C-C-Kopplungsreaktionen (Suzuki-, Heck- und Sonogashira Reaktion) im QRS in der Mikrowellenapparatur durchgeführt.



Schema 1.1: Substrate für die heterogen-katalysierte Flüssigphasenhydrierung

2. Theoretischer Teil

Im Rahmen der folgenden Kapitel werden verschiedene Aspekte der Katalyse sowie der Hydrierung besprochen, wie zum Beispiel die wichtigen Kenngrößen Selektivität und Aktivität des Katalysators (Kapitel 2.1.1). Dabei werden verschiedene Definitionen und Berechnungen zu diesen Kenngrößen (u.a. Reaktionsgeschwindigkeit r , Geschwindigkeitskonstante k) dargelegt. In Kapitel 2.1.2 werden die verschiedenen Arten der Katalyse nach dem Phasenverhältnis eingeteilt und verglichen. Die heterogene Katalyse (Kapitel 2.2) wird nochmals ausführlicher betrachtet. Dabei werden verschiedene Trägermaterialien verglichen und Anwendungen dieser vorgestellt.

2.1 Katalyse

Viele Reaktionen in der chemischen Industrie, aber auch in der Natur, beruhen auf dem Prinzip der Katalyse. Katalytische Reaktionen wurden unbewusst für die Menschen schon vor tausenden Jahren eingesetzt. Dazu gehören besonders die durch Enzyme (Biokatalysatoren) erzielte Vergärung von Zucker zu Ethanol und die Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure [4]. Der Begriff Katalyse wurde durch *Berzelius* erstmals 1836 verwendet, um Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu beschreiben. Die erste Definition für Katalysatoren bzw. Katalyse wurde 1894 von *Ostwald* [12] beschrieben. Weitere Untersuchungen und Forschungen seinerseits erbrachten 1901 folgende heute noch zutreffende Definition [13]:

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.

Zu Beginn der Forschungen wurde angenommen, dass der Katalysator während des Reaktionsverlaufes unverändert bleibt, was, wie sich im Laufe der Zeit herausgestellt hat, nicht in allen Fällen der Tatsache entspricht. Heute ist bekannt, dass die Katalysatoren in komplexen Katalysezyklen mit Reaktanden, Produkten, Additiven, aber auch dem Lösungsmittel chemische Bindungen eingehen und danach wieder zurückgebildet werden [2,14]. Der ideale Katalysator dürfte demnach nicht verbraucht werden, was Erfahrungen aus der Praxis widerlegen. Durch Nebenreaktionen wird das katalytische System

chemisch verändert, was zu einer Katalysatordeaktivierung führt. Deshalb müssen Katalysatoren nach gewissen Zeitspannen regeneriert oder ausgetauscht werden [5].

Die herausragende Bedeutung von Katalysatoren wird mit einem Blick auf die existierenden chemischen Reaktionen, vor allem in der chemischen Industrie, deutlich. Der Hauptteil aller Chemikalien wird in katalytischen Reaktionen hergestellt. Eine historische Auflistung wichtiger katalytischer Verfahren in der Industrie findet sich in Tabelle 2.1. Dabei wurden sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren entwickelt und Methoden verfeinert. Im Fokus stehen dabei hohe Umsätze gepaart mit einer hohen Selektivität zum gewünschten Produkt.

Tabelle 2.1: Eckdaten zur Geschichte industrieller katalytischer Verfahren

Jahr	Reaktion	Katalysator	Entdecker oder Firma
1806	Schwefelsäure (Bleikammerverfahren)	NO_x	Désormes, Clement
1867	Chlorgewinnung durch HCl-Oxidation	CuSO_4	Deacon
1875	Schwefelsäure (Kontaktverfahren)	Pt , V_2O_5	Winkler
1906	Salpetersäure durch NH_3 -Oxidation	Pt/Rh -Netze	Ostwald
1907	Fetthärtung	Ni	Normann
1908	Ammoniaksynthese aus N_2 und H_2	Fe	Mittasch, Haber, Bosch
1923	Methanol-Synthese aus CO/H_2	$\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$	Mittasch
1925	Kohlenwasserstoffe aus CO/H_2	Fe , Co , Ni	Fischer, Tropsch
1930	Oxidationen von Ethen zu Ethylenoxid	Ag	Lefort
1937	Cracken von Kohlenwasserstoffen	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Houdry
1939	Cracken in der Wirbelschicht	Alumosilicate	Lewis, Gilliland
1954	Ethen-Polymerisation zu HDPE	Ti-Verbindungen	Ziegler, Natta
1964	Olefin-Metathese	Re , W , Mo	Banks, Bailey
1964	Hydrierung, Isomerisierung, Hydroformylierung	Rh/Ru - Komplexe	Wilkinson

2.1.1 Aktivität, Selektivität und Stabilität von Katalysatoren

Die Eignung eines Katalysators hängt besonders von den Eigenschaften Aktivität, Selektivität (S) und Stabilität (Desaktivierungsverhalten) ab. Die Wichtigkeit der Faktoren muss je nach Reaktion und gewünschtem Produkt entschieden werden. Die Aktivität ist dabei ein Maß dafür, wie schnell eine Reaktion in Gegenwart eines Katalysators abläuft. Mit den drei Parametern - Reaktionsgeschwindigkeit (r), Geschwindigkeitskonstante (k) und Aktivierungsenergie (E_A) - kann die Aktivität beschrieben werden. Die zeitliche Änderung der Stoffmenge (n_A) eines Substrates i im Bezug auf das Reaktionsvolumen (V) oder die Masse (m_{Kat}) des Katalysators wird durch r_i beschrieben:

$$r_i = v_i \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (2.1)$$

$$r_i = v_i \cdot V \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (2.2)$$

$$r_{i,Kat} = v_i \cdot \frac{V}{m_{Kat}} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (2.3)$$

Bei Verwendung des Reaktionsvolumen V zur Berechnung von r_i wird zusätzlich die zeitliche Änderung der Konzentration c_i benötigt. Durch verschiedene Methoden kann r_i gemessen werden, wobei sich die erhaltenen Werte meist nur auf ein enges Temperatur-, Druck- und Konzentrationsgebiet beziehen [4]. Der Vergleich verschiedener Katalysatoren ist oft schwierig, weil die Konzentrations-, Druck- bzw. Temperaturverhältnisse deutlich voneinander abweichen.

Alle kinetischen Aspekte werden über Geschwindigkeitsansätze mit Annahmen von Reaktionsordnungen berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit r für eine Reaktion bezüglich einer teilnehmenden Komponente i ist dabei folgendermaßen definiert:

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = \prod (n_{i,0})^{v_i} \cdot k_{i,T} \cdot t \quad (2.4)$$

Über Lineare-Freie-Energie-Beziehungen können allgemeine Gesetzmäßigkeiten zur Temperaturabhängigkeit einer beliebigen Geschwindigkeitskonstante k erhalten werden. Die einfachste Beziehung dieser Art stellt die Arrhenius-Gleichung dar:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a + \Delta V \cdot p}{R \cdot T}} \quad (2.5)$$

Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit von k vom Druck (p) sowie von der Temperatur (T). Der Arrhenius- bzw. Stoßfaktor ist k_0 , welcher mittels erhaltener Datensätze graphisch ermittelt oder berechnet werden kann. Eine weitere Möglichkeit die Aktivität von Katalysatoren zu bestimmen und zu bewerten besteht in der Verwendung der Umsatzzahl TON (turnover number) oder der Umsatzfrequenz TOF (turnover frequency):

$$TON = \frac{n_P}{n_{Kat}} \quad (2.6)$$

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad (2.7)$$

Dabei werden die Stoffmengen von Produkt (n_P) bzw. Katalysator (n_{Kat}) zur Berechnung verwendet. Diese Größen kommen aus dem Gebiet der enzymatischen Katalyse und entsprechen der Zahl der pro Sekunde an einem katalytisch aktiven Zentrum umgesetzten Substratmoleküle. Die Berechnung der TON ist im Bereich der homogenen Katalyse meist sehr einfach, weil eine definierte Menge an chemisch identischen molekularen Katalysatoren in der Lösung vorhanden ist. Bei der Bestimmung in der heterogenen Katalyse kommt es zu Problemen. Die Aktivität steht dabei im direkten Zusammenhang mit der Oberfläche, die oftmals nicht gleichförmig strukturiert ist. Die aktiven Zentren können durch Chemisorption bestimmt werden, sind dann aber nur für das vermessene System anzuwenden. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Aktivität von Katalysezentren auch von deren Zugänglichkeit abhängig ist, so sind z.B. Atome, die sich an Ecken oder Kanten eines Kristallits befinden, meist deutlich reaktiver als entsprechende Atome auf einer Fläche.

Die Selektivität bezüglich des Produktes P (S_P) gibt an, welcher Anteil des Eduktes A zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Dabei erhält man Informationen zum eigentlichen Reaktionsweg, da neben der gewünschten Reaktion oftmals Neben-, Folge- oder Parallelreaktionen ablaufen. Aus diesem Grund müssen alle Reaktanden (i) berücksichtigt werden, was durch Vergleiche aller Edukte und Produkte erreicht wird. Unter Einbeziehung der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i erfolgt die Berechnung von S_P :

$$S_P = \frac{\frac{n_P}{\nu_P}}{\frac{(n_{A,0} - n_A)}{|\nu_A|}} = \frac{n_P \cdot |\nu_A|}{(n_{A,0} - n_A) \cdot \nu_P} \quad (2.8)$$

Bei einem Vergleich von S für verschiedene Katalysatoren müssen die Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, Druck) konstant gehalten werden. Besonders

wichtig sind hohe S in der technischen Katalyse. Bestehende Prozesse werden dabei ständig optimiert, um effizienter Rohstoff- und Energieressourcen zu nutzen.

Die Standzeit eines Katalysators hängt von seiner Stabilität ab, welche von chemischen, thermischen oder mechanischen Einflüssen bestimmt wird. Durch Prozesse wie Zersetzung, Verkokung oder Vergiftung kann es zu einem schnellen Verlust der Aktivität bzw. Stabilität kommen. Durch Regenerierung des Katalysators kann die Lebenszeit oftmals verlängert und Kosten eingespart werden [5].

2.1.2 Einteilung der Katalysatoren

Die Einteilung der Katalysatoren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, z.B. nach ihrem Aufbau oder der stofflichen Zusammensetzung. Abbildung 2.1 zeigt die Einteilung nach dem Phasenverhältnis in Analogie zu [4]. Generell werden Katalysatoren in zwei Hauptgruppen eingeteilt – heterogene und homogene Katalysatoren. Zwischen diesen beiden Gruppen existieren Übergangssysteme, die dadurch gekennzeichnet sind, dass molekulare Katalysatoren (Enzyme, Metallkomplexe) auf Oberflächen (Polymere oder oxidische Materialien wie SiO_2 bzw. Al_2O_3) verankert und damit heterogenisiert werden (immobilisierte Homogenkatalysatoren). Dabei wird ausgenutzt, dass die Eigenschaften der Molekularkatalysatoren erhalten bleiben, ihre Abtrennung nach der Reaktion ermöglicht und damit die Möglichkeit einer Wiedereinsetzbarkeit geschaffen wird.

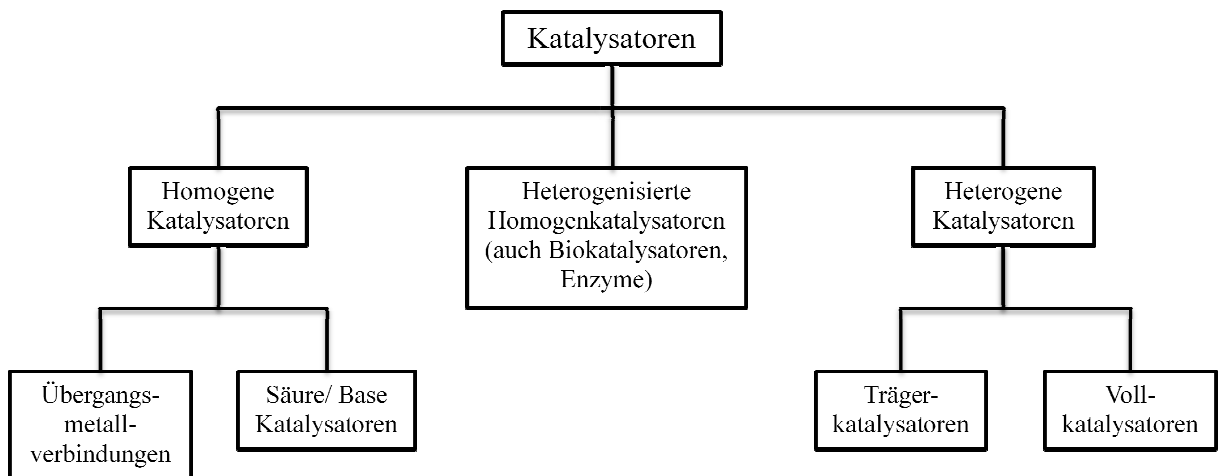


Abbildung 2.1: Einteilung der Katalysatorsysteme [4]

Ein Vergleich von homogener und heterogener Katalyse ist in Tabelle 2.2 dargestellt. Die wichtigste Eigenschaft der homogenen Katalyse ist die hohe Selektivität die erzielt werden kann, da die Reaktion weitgehend kinetisch und weniger durch äußeren Stofftransport kontrolliert ist. Die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator wird dadurch begünstigt. Aus diesem Grund lassen sich homogene Katalysen auch leicht mit spektroskopischen Methoden untersuchen. Eine Aufklärung der katalytischen Mechanismen ist damit relativ einfach möglich. Die geringere Temperaturbeständigkeit homogener Systeme erlaubt Arbeiten bis ca. 200 °C, wobei die Katalysatoren durch Zusätze von Liganden modifiziert und stabilisiert werden können.

Tabelle 2.2: Vergleich homogener und heterogener Katalyse [4]

	homogene Katalyse	heterogene Katalyse
<i>Effektivität</i>		
aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Konzentration	gering	hoch
Selektivität	hoch	geringer
Reaktionsbedingungen	50-200 °C	> 250 °C
Anwendungsbreite	begrenzt	weit
<i>Katalysator Eigenschaften</i>		
Struktur/Stöchiometrie	definiert	undefiniert
Modifizierungsmöglichkeit	hoch	gering
Temperaturbeständigkeit	niedrig	hoch
Katalysatorabtrennung	z.T. aufwendig	meist einfach
Kosten für Katalysatorverluste	hoch	gering

Bei Arbeiten mit diesen Katalysatoren treten weiterhin starke Lösemitteleffekte auf, was wichtig für technische Anwendungen ist, vor allem bei Fragen der Katalysatorabtrennung. Diese ist mit energieintensiven Verfahren wie Destillation, Extraktion oder Ionentausch möglich. Heterogene Katalysatoren können wesentlich unkomplizierter und preiswerter, teilweise mit automatisierten Methoden aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Dazu werden einfache Techniken wie Filtrieren oder Zentrifugieren genutzt.

Je nach Verwendungszweck können beide Katalysatorarten effektiv arbeiten und eingesetzt werden. Für großtechnische Industrieprozesse werden jedoch vorwiegend heterogene Katalysatoren eingesetzt, da diese im Moment wesentlich kostengünstiger sind.

Die homogenen Katalysatoren werden eingeteilt in Säure-Base-Katalysatoren und Übergangsmetallverbindungen, wobei das Charakteristikum dieses Gebietes der Katalyse ist, dass der Katalysator im selben Aggregatzustand vorliegt, wie das umzusetzende Gemisch (Abbildung 2.1). Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass einzelne Reaktionspartner (z.B. Wasserstoff bei homogenen Hydrierungen) als zusätzliche Phase vorliegen, das Gesamtsystem also heterogen ist. Homogene Katalysatoren sind Koordinationskomplexe oder chemische Verbindungen, die in der Reaktionsmischung zusammen mit den Reaktanden vorliegen. Ein Beispiel für homogenkatalysierte Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen ist die Sharpless-Epoxidierung. Dabei werden mittels Ti-Komplexen enantio- und diastereoselektive Epoxidierungen von Allylalkoholen durchgeführt [15]. Des Weiteren gehört zu diesem Gebiet der Katalyse die asymmetrische Katalyse, welche eine Vielzahl an asymmetrischen Hydrierungen mit verschiedenen Metallkomplexen enthält [16].

Das Merkmal heterogener Katalysatoren ist, dass die Reaktanden bzw. der Katalysator in verschiedenen Phasen oder auch Aggregatzuständen vorliegen. Der Katalysator wird dabei meist als Feststoff eingesetzt, die Substrate hingegen können als Flüssigkeiten, Gase oder überkritische Medien auftreten. Es existieren die sogenannten Vollkatalysatoren, wobei der gesamte Katalysator aus dem katalytisch aktiven Material besteht. Typische Beispiele sind Eisenoxidkatalysatoren für die CO-Hochtemperaturkonvertierung (Fe_2O_3 mit Cr_2O_3 -Zusatz) oder Katalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzen zu Styrol (Fe_3O_4). Die Vollkatalysatoren können ihrerseits in weitere Untergruppen eingeteilt werden (Tabelle 2.3). Dabei werden sie nach Art der Herstellung unterschieden.

Tabelle 2.3: Einteilung der Vollkatalysatoren nach Art der Herstellung

	Katalysator	Reaktion
Schmelzkatalysatoren	V_2O_5	Oxidation von SO_2 zu SO_3
Fällungs- und Co-Fällungskatalysatoren	$CuZnAl_x$	Synthesegas (CO , H_2) zu Methanol
Sol-Gel-Katalysatoren	Pt/TiO_2	Oxidation von CO
Katalysatoren durch Hydrothermalsynthese	Alumosilikate	Ionenaustausch

Bei den heterogenen Trägerkatalysatoren wird die katalytisch aktive Komponente auf einen Träger aufgebracht. Dabei entstehen Katalysatoren mit großen Oberflächen und geringeren Produktionskosten, da weniger aktive Komponente benötigt wird als bei den Vollkatalysatoren. Als Träger kommen eine Vielzahl verschiedener Materialien in Frage, z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , Kohlenstoff oder Zellulose. Die Trägerkatalysatoren können nach dem Herstellungsprozess unterteilt werden (Tabelle 2.4). Bekannte Reaktionen mit Trägerkatalysatoren sind die Ethenhydrierung (Ni/ZnO) oder die Spaltung von Ameisensäure (Ni/Al_2O_3).

Tabelle 2.4: Einteilung der Trägerkatalysatoren nach Art der Herstellung

Katalysatorherstellung durch	Katalysator	Reaktion
Imprägnierung und Ionenaustausch	Au/TiO_2	Partial- und Totaloxidationen [4]
Anbinden (Anchoring)	$Rh(\text{Liganden})/Al_2O_3$	Hydrierung [17]
Aufpfropfen (Grafting)	Grubbs/Polymerfasern	Metathese, Polymerisierung [18]
Spreiten (Spreading)	MoO_3/Al_2O_3	Hydrodesulfurierung [19]
Befeuchten (Wetting)	$Sn-Pb/Cu-10\%Nb$	XRD, TEM Messungen [20]

Biokatalysatoren (heterogenisierte Homogenkatalysatoren) nehmen ebenfalls an Bedeutung zu. Dabei sind besonders die Enzyme von entscheidender Bedeutung, da sie für biochemische Reaktionen wichtig sind. Enzyme sind organische Moleküle mit einem Metall als aktives Zentrum. Als Liganden fungieren meist Proteine, was zu hohen Molmassen der Systeme führt. Sie zeichnen sich durch hohe Selektivität und Aktivität aus und zeigen unter milden Reaktionsbedingungen (RT, $pH \sim 7$) bereits katalytische Aktivität. Nachteile sind, dass sie nur in verdünnten Lösungen der Reaktanden arbeiten und empfindlich auf Änderung der Reaktionsbedingungen reagieren.

2.2 Die heterogene Katalyse

Da die heterogene Katalyse einen hohen Stellenwert unter den industriellen Prozessen hat, soll diese Art der Katalyse etwas genauer beleuchtet werden. Ein weiterer Grund ist, dass die durchgeführten Reaktionen (Kapitel 3) ausnahmslos heterogen katalysierte Reaktionen darstellen.

2.2.1 Trägermaterialien für die heterogene Katalyse

In Kapitel 2.1.2 wurden die verschiedenen Katalysatoren sowie ihre Einteilung beschrieben. Es soll an dieser Stelle nochmals auf die Gruppe der Trägerkatalysatoren eingegangen werden, da sie im überwiegenden Maße in Technik und Industrie eingesetzt werden [4]. Ein Grund dafür sind die niedrigeren Kosten im Vergleich zu anderen Katalysatoren. Da die katalytisch aktiven, aber teuren Metallkomponenten in hoher Dispersität auf den Träger aufgebracht werden, besteht nur ein geringer Teil der Katalysatormasse aus der Aktivkomponente. Mit einer Metallbeladungen von $< 1\%$ kann der Kostenfaktor erheblich minimiert werden. Durch die Verteilung der aktiven Katalysezentren auf der Oberfläche können hohe Aktivitäten und Selektivitäten, gepaart mit maximalen Ausbeuten erzielt werden. Des Weiteren kann die Zahl an Nebenreaktionen vermindert werden und es ist eine leichtere Regenerierbarkeit der Katalysatoren möglich.

Das Trägermaterial hat einen entscheidenden Einfluss auf den Katalysator und seine Funktion. Bei der Wahl des Trägers sind zahlreiche chemische und physikalische Gesichtspunkte sowie deren Auswirkungen auf die Reaktion, aber auch auf die Katalysatorabtrennung zu berücksichtigen. Allgemein ist die Hauptaufgabe des Trägers die Oberfläche für die Aktivkomponente zu vergrößern, da mit steigender Katalysatoroberfläche meistens auch die Katalysatoraktivität ansteigt. Der Anstieg der Aktivität ist oft mit einer Abnahme in der Selektivität verbunden. Dabei muss auch der Reaktionstyp beachtet werden, da z.B. Hydrierungen hohe Oberflächen, dagegen selektive Oxidationen eher kleine Oberflächen benötigen, um Nebenreaktionen (Totaloxidation) zu vermindern. Die Porenstruktur des Trägers fließt ebenfalls in den Reaktionsverlauf ein, da durch sie die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden beeinflusst wird.

Die Träger für Trägerkatalysatoren können in den unterschiedlichsten Formen auftreten (z.B. Pellets, Ringe, Granulate, Fasern) je nach gewünschtem Verwendungszweck und -ort. Als Träger können organische (Polymere, Cellulose, Chitosan), oxidische (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), kohlenstoffhaltige (Graphit, Aktivkohle, Nanotubes), keramische oder metallische Materialien eingesetzt werden. Oxidische Materialien haben den Vorteil, dass sie meistens inert und temperaturstabil sind, was oftmals bei den organischen Trägern nicht der Fall ist. Einige Beispiele für Trägermaterialien und ihre Einsatzgebiete sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt.

Tabelle 2.5: Beispiele für Trägermaterialien und ihre Einsatzgebiete [1]

Träger	Spez. Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Einsatzgebiet
<i>organische Träger</i>		
Cellulose		Immobilisierung von Enzymen
Chitosan		Immobilisierung von Enzymen
Polymere		Merrifield-Synthese, Immobilisierung
<i>oxidische Träger</i>		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160-250	Crackreaktionen
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5-10	Selektivhydrierungen bzw. -oxidationen
SiO_2	50-1000	Hydrierungen, Oxidationen
Alumosilicate	180-1600	Crackreaktionen, Isomerisierungen
TiO_2	40-200	Oxidationen, Selektivreduzierungen
MgO	< 200	Steamreforming
<i>kohlenstoffhaltige Träger</i>		
Aktivkohle	600-1800	Hydrierungen, Kopplungsreaktionen
Graphit	5-600	Hydrierungen, Kopplungsreaktionen [3]

Der Träger muss an die Reaktionsbedingungen angepasst sein, das heißt, er muss stabil sein und sollte keine störenden Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder den Reaktanden eingehen. Je nach Prozess und der Aktivität der Aktivkomponente können z.B. mit Metall beschichtete Trägerkatalysatoren niedrige Beladungen (z.B. 0,3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) oder hohe Beladungen (z.B. 70% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) aufweisen.

In den letzten Jahren sind verschiedene neue Trägersysteme im Bereich der Forschung verwendet worden. Dabei unterscheiden sie sich meist nur durch ihre äußere Geometrie oder ihre Struktur. Dazu gehören z.B. Nanotubes, welche aus Kohlenstoff bestehen und mikroskopisch kleine Röhren bilden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Trägersysteme aus porösem Glas verwendet, welche, wie bereits verwendete SiO_2 -Produkte (z. B. Kieselgel), aus $> 95\%$ SiO_2 bestehen.

2.2.2 Poröses Glas als neuartiges Trägermaterial

Poröse Gläser gehören zu den silikathaltigen (SiO_2 -Gehalt $> 95\%$), porösen Materialien und weisen eine dreidimensionale, verzweigte Mikrostruktur auf [21]. Die Herstellung erfolgt über die Auslaugung phasentrennter Alkaliborosilikatgläser oder über Sol-Gel-Prozesse. Bei Anwendung des ersten Verfahrens wird das Phänomen der Phasentrennung von Gläsern ausgenutzt, wobei dies besonders bei Alkaliborosilikatgläsern ausgeprägt ist. Dabei wird von einem ternären Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ausgegangen. Ein Phasendiagramm der daraus resultierenden drei binären Teilsysteme ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) findet sich in Abbildung 2.2. Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass eine Phasentrennung nur in definierten Bereichen der Zusammensetzungen von Alkaliborosilikatgläsern möglich ist, welcher durch die Anomaliegerade gekennzeichnet ist. Besonders in einem Temperaturbereich von $500-580^\circ\text{C}$ tritt eine starke Phasenseparation auf. Dabei bildet sich eine alkalireiche Boratphase sowie eine unlösliche, fast ausschließlich aus SiO_2 bestehende Phase, welche beide eine zusammenhängende Durchdringungsstruktur bilden [22]. Der Mechanismus der Phasenseparation wird in der Literatur verschieden diskutiert. Es existieren zwei Phänomene. Zum einen wird von einem Keimbildungs- und Keimwachstums-Mechanismus ausgegangen [23,24]. Zum anderen soll spinodale Entmischung in der Glasmatrix für die Separation der Phasen verantwortlich sein.

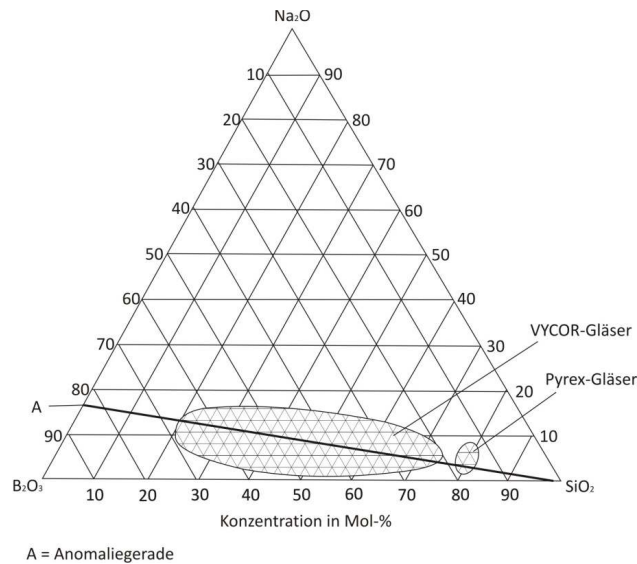


Abbildung 2.2: Ternäres Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit Entmischungsbereich nach [25] sowie Lage der Gläser vom VYCOR- und Pyrex-Typ

Die lösliche Alkaliboratphase kann mittels Extraktionsmitteln, wie heißen Mineralsäuren, Wasser oder Alkoholen entfernt werden, wobei die zweite reine SiO_2 -Phase nahezu unangetastet bleibt. Die Hohlraumstruktur des zurückbleibenden SiO_2 -Skeletts steht damit im direkten Zusammenhang mit der Struktur der Entmischungsbereiche. Die Textur und Struktur der porösen Gläser wird durch die Zusammensetzung des Ausgangsglases, der thermischen Behandlung zur Entmischung und durch das Extraktionsmittel bestimmt [8].

Das zweite Herstellungsverfahren für poröse Gläser findet seltener Anwendung und dient eher der Veredlung oder der Herstellung sehr spezieller Produkte. Deshalb wird es nicht zur Massenproduktion poröser Gläser verwendet, wie das Verfahren über die Auslaugung von leichtlöslichen Phasen [24]. Eine Anwendung ist z. B. die Herstellung von porösen SiO_2 -Schichten zur Entspiegelung von Solarzellen oder die Beschichtung von Interferenzfiltern für optische Anwendungen. Die ersten entscheidenden Durchbrüche auf diesem Gebiet erzielte 1971 *Dislich et al.* [26]. Es gibt verschiedene Typen dieses Verfahrens, wobei das häufigste das Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren ist. Dabei werden die Alkoxide (z.B. Tetraethylsiloxan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) in Alkohol gelöst und unter Zugabe von Wasser schrittweise hydrolysiert. Durch das Einbringen von Säuren oder Basen als Katalysatoren kommt es zu Polykondensationsprozessen. Die entstehenden Primärteilchen führen zu einem Sol und im Laufe der Alterung bildet sich das Nassgel [24]. Durch verschiedene Stufen der Trocknung entsteht das noch poröse Xerogel. Erst bei einer

Temperatur $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt es zur starken Schrumpfung des Gels, die poröse Struktur geht verloren und es bildet sich transparentes Glas.

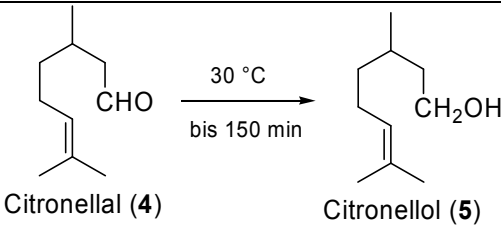
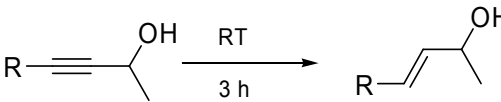
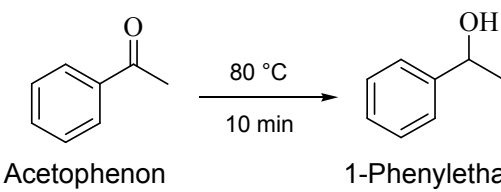
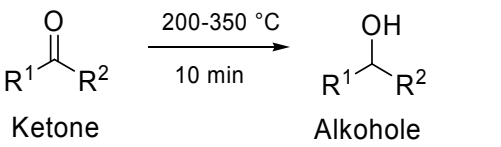
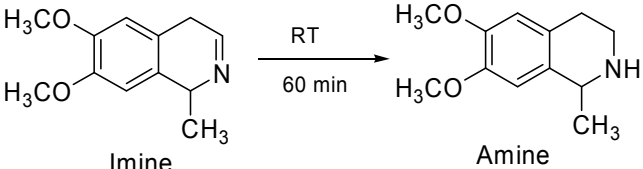
Poröse Gläser können mit maßgeschneiderten Poren in einem breiten Porenbereich (0,3-1000 nm) hergestellt werden. So kann der Bereich der Mikro- ($< 2\text{ nm}$), Meso- (2-50 nm) und Makroporen ($> 50\text{ nm}$) abgedeckt werden und eine breite Modellierung des porösen Systems erfolgen [27]. Im Unterschied zu anderen porösen Feststoffen können durch den Herstellungsprozess eine sehr enge Porengrößenverteilung sowie eine große innere Oberfläche und hohe Porenvolumina erzeugt werden [22]. Drei verschiedene SiO_2 -Strukturen (Netzwerk- SiO_2 , fein-disperses SiO_2 und kristallines SiO_2) bestimmen dabei die Struktur- bzw. Textureigenschaften. Auf der Oberfläche der porösen Gläser finden sich OH-Gruppen in unterschiedlicher Konzentration je nach dem Tempverfahren im Herstellungsprozess. Die Acidität der Oberfläche ist besonders wichtig bei der Verwendung als Katalysator bzw. Trägermaterial für Katalysatoren. Die durch schwach saure Silanol- und restliche Boranolgruppen hervorgerufene Acidität der porösen Gläser ist nur gering und kann durch den Präparationsprozess, den Borgehalt und die Bedingungen der thermischen Aktivierung kontrolliert werden. Des Weiteren können durch eine Behandlung der Glasoberfläche mit Ammoniumfluorid oder Flusssäure stärkere und mehr acide Stellen auf der Oberfläche erzeugt werden [28].

Vorteile, wie optische Transparenz, chemische Resistenz, mechanische und thermische Stabilität, führen zu einer vielfältigen Verwendung von porösen Gläsern. Weiterhin kann es sehr flexibel in verschiedene geometrische Formen (z.B. Perlen, Stäbchen, Fasern, ultradünne Membranen) gebracht werden. Sie finden dabei Einsatz als Trägermaterial in der Katalyse oder für funktionale Materialien, als Adsorbent, als makromolekulare Siebe, Packmaterial für HPLC, für nicht-lineare optische Verwendungen sowie als Modellsystem für die Charakterisierung von porösen Materialien [29]. Die porösen Gläser „VYCOR-Glas“ (PVG) und „Controlled Pore Glass“ (CPG) werden schon seit einigen Jahren kommerziell vertrieben und in den beschriebenen Gebieten eingesetzt.

2.3 Hydrierungen

Die Addition von Wasserstoff an organische ungesättigte Verbindungen wird im Allgemeinen als Hydrierung bezeichnet [1]. Die Reaktion wird meist mit molekularem Wasserstoff (H_2) durchgeführt. Alternativ kann eine Wasserstoffaddition auch über eine Transferhydrierung erfolgen. Dabei wird kein gasförmiger Wasserstoff als H_2 -Donor verwendet, sondern Verbindungen wie Ameisensäure oder Diimid (**Tabelle 2.6**).

Tabelle 2.6: Auswahl von Hydrierungen mit unterschiedlichen Wasserstoff-Quellen

H-Quelle	Katalysator	Reaktion	Lit.
$NaBH_4$	R_4NBr (R: C_2, C_3, C_4)	 <p>Citronellal (4) $\xrightarrow[30\text{ °C}]{\text{bis 150 min}}$ Citronellol (5)</p>	[30]
$LiAlH_4$	ohne	 <p>$R-C\equiv C-CH(OH)-R' \xrightarrow[3\text{ h}]{RT} R-CH=CH-CH(OH)-R'$</p>	[31]
$HN=NH$	ohne	<p>Polybutadien (Block-Co-Polymer)</p> <p>↓</p> <p>Polybuten</p>	[32]
$(CH_3)_2CHOH$	Ru(II)-Komplexe	 <p>Acetophenon $\xrightarrow[10\text{ min}]{80\text{ °C}}$ 1-Phenylethanol</p>	[33]
$(CH_3)_2CHOH$	MgO	 <p>Ketone $\xrightarrow[10\text{ min}]{200-350\text{ °C}}$ Alkohole</p>	[34]
$HCOOH$	Rh(III)-Komplexe (+NEt ₃)	 <p>Imine $\xrightarrow[60\text{ min}]{RT}$ Amine</p>	[35]

Vorteile dieser Art der Hydrierungen sind die oft milden Reaktionsbedingungen und die Vermeidung der Verwendung von gasförmigem Wasserstoff, was zu einem einfachen Handling der Reaktionen führt. Die Umkehrung der Hydrierung, das heißt, die Abspaltung von H_2 wird als Dehydrierung bezeichnet. Da das H_2 -Molekül sehr stabil ist (Dissoziationsenthalpie ΔH^0 : 434 kJ mol^{-1}) und bei der Hydrierung formal H_2 -Atome addiert werden, wären hohe thermische Energien nötig um eine Spaltung des Moleküls in Atome zu erreichen [1]. Die Verwendung von hohen Temperaturen ist in der Praxis meist nicht möglich, da unter diesen Bedingungen Dehydrierungen stark begünstigt werden. Deshalb wird auf den Einsatz von Katalysatoren zurückgegriffen. H_2 -Moleküle werden durch Chemisorptionprozesse an der Katalysatoroberfläche bzw. am aktiven Zentrum aktiviert. Durch die dabei auftretende Bindungspolarisation im H_2 -Molekül kommt es zu einer Schwächung der Bindung und es bilden sich durch Homolyse an der Oberfläche adsorbierte atomare Wasserstoffspezies, welche wiederum mit elektronenreichen Mehrfachbindungen wechselwirken können. Im Bereich der heterogenen Katalyse existieren zwei verschiedene Mechanismen für oberflächenkatalysierte Reaktionen zwischen zwei Molekülen A und B [36]:

- (I) Eley-Rideal-Mechanismus und
- (II) Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

Dabei wird davon ausgegangen, dass der Katalysator in fester Form vorliegt und die Reaktanden gasförmig sind. Bei Verwendung von Reaktanden in Flüssigphase müssen verschiedene Übertragungen für die zwei Mechanismen angestellt werden, um die Geschwindigkeitsgesetze anwenden zu können.

Beim Eley-Rideal-Mechanismus (I) wird die Annahme gemacht, dass das Substratmolekül A als erstes auf der Oberfläche chemisorbiert wird und dann direkt mit dem Molekül B auf der Katalysatoroberfläche reagiert, ohne dass B selbst adsorbiert wird. Es bildet sich das Produkt P und wird von der Oberfläche desorbiert. Dieser Ablauf legt nahe, dass dieser Mechanismus bei Gasphasenreaktionen an heterogenen Katalysatoren angenommen werden kann. Dabei wird die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes vom Partialdruck des nicht adsorbierten Gases B (p_B) und vom Bedeckungsgrad (θ_A) der Oberfläche mit A bestimmt. Daraus entsteht folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dn_P}{dt} = k \cdot p_B \cdot \theta_A \quad (2.9)$$

Die Reaktion auf der Oberfläche und die Adsorption selbst besitzen oft kleine Aktivierungsenergien (E_A), deshalb nimmt k oft sehr hohe Werte im Gegensatz zu nichtkatalysierten Gasphasenreaktionen an.

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (II) beschreibt eine Reaktion zwischen adsorbierten Reaktionspartnern an der Katalysatoroberfläche, wobei die Oberflächenkonzentration der Reaktanden durch deren Bedeckungsgrad (θ_i) wiedergegeben wird. Im Gegensatz zum vorher beschriebenen Eley-Rideal-Mechanismus resultiert für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung bezüglich der an der Oberfläche gebundenen Substrate [1].

$$\frac{dn_P}{dt} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (2.10)$$

Zur Berechnung von θ_A bzw. θ_B werden die Adsorptionskoeffizienten b_A bzw. b_B und die Partialdrücke p_A bzw. p_B benötigt. In die Adsorptionskoeffizienten werden u.a. die Gleichgewichtskonstanten für Adsorption und Desorption einbezogen.

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + \frac{b_A}{p_A} + \frac{b_B}{p_B})} \quad (2.11)$$

$$\theta_B = \frac{b_B \cdot p_B}{(1 + \frac{b_A}{p_A} + \frac{b_B}{p_B})} \quad (2.12)$$

Um die beschriebenen Gleichungen in ihrer Einfachheit anwenden zu können, müssen bestimmte Annahmen gemacht werden: jede Adsorptionsstelle auf der Oberfläche adsorbiert nur ein Molekül, Moleküle adsorbieren ohne Dissoziation, alle Adsorptionsstellen sind energetisch gleich. Die Berechnung für eine unimolekulare Reaktion stellt sich wie folgt dar:

$$r = k \cdot \theta_A = \frac{k \cdot b_A \cdot p_A}{(1 + \frac{b_A}{p_A})} \quad (2.13)$$

Dabei können verschiedene Annahmen gemacht werden. Wenn $b_a \cdot p_A \ll 1$ liegt eine Reaktionsgeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung bezüglich p_A vor; während im Falle von $b_a \cdot p_A \gg 1$ die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von p_A ist, was zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-nullter Ordnung führt.

Hydrierungen können in der Gas- und Flüssigphase stattfinden. Dabei existieren verschiedene Kombinationen, die zu einphasigen bzw. zweiphasigen oder dreiphasigen

heterogenen Systemen führen können, in denen Substrate mittels Katalysator reduziert werden.

Einphasiges System:

Substrate, Produkte, H₂-Donor, Katalysator und Additive liegen in Lösung in ein und derselben Phase vor (z.B. Transferhydrierungen).

Zweiphasiges heterogenes System:

1. Substrate, Produkte und der Katalysator liegen in Lösung vor. Wasserstoff wird als zusätzliche Phase in das Reaktionssystem eingebracht (z.B. homogen katalysierte Hydrierungen).
2. Substrate, Produkte und Reduktionsmittel liegen in derselben Phase vor. Katalysatoren bilden eine separate Phase (z.B. heterogen katalysierte Hydrierung in der Gasphase).

Dreiphasiges heterogenes System:

Substrate und Produkte liegen in Lösung vor. Katalysatoren und Reduktionsmittel bilden je eine separate Phase aus (z.B. heterogen katalysierte Hydrierung in der Flüssigphase).

Die Hydrierung von ungesättigten Verbindungen kann mit verschiedenen Metallen durchgeführt werden. Typische Hydriermetalle sind Metalle der Platingruppe wie Pt, Pd, Rh oder Ru. Es kommen aber auch aktivierte Metalle wie Nickel oder Kupfer als Aktivkomponente bei Hydrierungen zum Einsatz [37]. Forschungen der letzten Jahre zeigten, dass mit den beiden Münzmetallen Gold und Silber ebenfalls Hydrierungen möglich sind.

2.3.1 Selektive Hydrierung von funktionellen Gruppen

Die katalytische Hydrierung nimmt im Vergleich zu anderen katalytischen Methoden einen hohen Stellenwert ein, da sie von höchster praktischer Wichtigkeit ist. Zahlreiche industrielle Prozesse in der Entwicklung und Herstellung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Produkten werden mittels Hydrierung erzeugt [37]. Dabei ist von großer Wichtigkeit, dass die Reaktionen ökonomisch und umweltfreundlich sind. Durch

Verminderung von Neben- und Abfallprodukten sowie eine Einsparung von Energie- und Rohstoffen kann ein Schritt in diese Richtung getan werden. Durch die Hydrierung erhält man die Möglichkeit eine Vielzahl an funktionellen Gruppen mit hohen Umsätzen selektiv zu reduzieren und hoch funktionalisierte Moleküle zu synthetisieren (Tabelle 2.7), was zu einer Minimierung von Nebenprodukten führt. Bei den Verfahren ist dabei besonders die Chemoselektivität von Interesse. Dies ist vor allem beim Auftreten von mehreren funktionellen reduzierbaren Gruppen in einem Molekül, wo ein Teil der funktionellen Einheiten erhalten bleiben soll, von besonderer Bedeutung.

Tabelle 2.7: Mehrfachbindungen und mögliche Reduktionsmittel [11]

Hydrierreaktion	Katalysator	Reaktions- medium	<i>p</i> [bar]	<i>T</i> [°C]
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CHR}_2$ (R: H, Alkyl, Aryl)	Pd, Pt, Ni	schwach polar	3-100	5-100
$\text{RC}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{RCH}=\text{CHR}$ (R: H, Alkyl, Aryl)	Pd	schwach polar	1-3	5-50
$\text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{R}_2\text{CHOH}$ (R: Alkyl)	Pt, Ni, Ru	polar	1-10	50-150
$\text{RCHO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$ (R: Alkyl)	Pt, Ni, Ru	polar	1-10	20-100
$\text{ArCOR} \rightarrow \text{ArCH(OH)R}$ (R: Alkyl, Aryl)	Pd, Ni, Pt	schwach polar	1-10	5-50
$\text{RCN} \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$ (R: Alkyl, Aryl)	Ni	$\text{NH}_3(\text{aq})$	20-40	20-100
	Pt, Pd	polar + HCl	1-10	10-100
$\text{RCH}=\text{NOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$ (R: Alkyl, Aryl)	Ni, Pd, Pd, Rh	sauer	1-50	5-100
$\text{R}_2\text{C}=\text{NR} \rightarrow \text{R}_2\text{CHNHR}$ (R: H, Alkyl)	Pt, Ni	polar	3-50	50-250
$\text{RN}_3 \rightarrow \text{RNH}_2$ (R: Alkyl, Aryl)	Pd	polar	1-10	20-50
$\text{RNO}_2 \rightarrow \text{RNH}_2$ (R: Aryl)	Pd, Pt, Ni	verschieden	1-5	5-50
$\text{RX} \rightarrow \text{RH}$ (R: Aryl; X: Hal)	Pd	basisch	1-10	50-100
$\text{RCH}_2\text{X} \rightarrow \text{RCH}_3$ (R: Aryl; X: Hal)	Pd	basisch	1-10	20-100
$\text{RCOX} \rightarrow \text{RCHO}$ (R: Alkyl, Aryl; X: Hal)	Pd	basisch	1-10	20-50
$\text{RCOOR} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$ (R: Alkyl, Aryl)	Cu, Ru	unpolar	100-300	100-200
Aromaten \rightarrow gesättigte Alicyclen	Rh, Pt	verschieden	3-100	20-100
	Ru, Ni	verschieden	20-100	50-150
Heteroaromaten \rightarrow gesättigte Heterocyclen	Pt, Pd	sauer	20-50	50-150
	Rh, Ru	verschieden	5-100	50-150

Für industrielle Anwendungen sind hauptsächlich heterogen katalysierte Hydrierungen (zwei- oder dreiphasige Systeme) von Bedeutung, da sie großtechnisch relativ einfach umgesetzt werden können. Wichtige Beispiele in der Petrolchemie und im Bereich der Lebensmittelindustrie sind z.B. die Reduktionssequenz Alkine \rightarrow Alkene \rightarrow Alkane, Fetthärtung

oder die Synthese von Aromastoffen. Dabei ist die Entwicklung von heterogen katalysierten Hydrierungen ein komplexer Prozess, welcher organische Chemie, heterogene Katalyse und chemische Reaktionstechnik miteinander verbindet. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Selektivität und hoher Umsatz der Reaktion von größtem Interesse.

2.3.2 Wichtige Aspekte zur katalytischen Hydrierung

Das vorangegangene Kapitel hat die vielfältigen Möglichkeiten der selektiven Hydrierung zahlreicher funktioneller Gruppen aufgezeigt. Es gibt zahlreiche Aspekte, die bei der Entwicklung bzw. dem Einsatz der katalytischen Hydrierung angewendet und beachtet werden müssen. Im Allgemeinen sind Selektivität bzw. Aktivität eines Hydrierkatalysators von folgenden Faktoren und dessen Rangfolge abhängig [37]:

Katalysatormetall > Zusatzstoffe (Stoffe zum Modifizieren und Dotieren) > Reaktionsmedium, Art des Trägers > Katalysatormorphologie > Reaktionsbedingungen.

Die selektiven Eigenschaften der verwendeten Metalle stellen den wichtigsten Einflussfaktor dar. Dabei spielen Punkte wie Adsorptions- und Desorptionseenthalpien der Adsorbentien an den verschiedenen Metallen sowie für die Oberflächenreaktion benötigte Aktivierungsenergien eine Rolle. Ablaufende Oberflächenprozesse bestimmen dabei die Wahl des Metalls und die damit zu erreichende Selektivität. Die Metalle Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Ir, Ni und Cu gehören zu den charakteristischen Hydriermetallen.

Mit Pd können Reduzierungen von C-C-, C-O- und C-N-Doppelbindungen bzw. C-C- und C-N-Dreifachbindungen in Konjugation mit aromatischen Systemen durchgeführt werden. Weiterhin ist es das Metall der Wahl bei Hydrogenolysen (z.B. N-N, C-Hal), Isomerisierungen und Migration von Doppelbindungen [38]. Pt zeigt eine hohe Aktivität für die Hydrierung von C-C-, C-O- und C-N-Doppelbindungen [39]. Im Gegensatz zu Pd treten hier meist keine Isomerisierungen oder Migrationen von Doppelbindungen auf. Das Metall Rh wird verwendet für die Reduzierung von aromatischen Ringen unter milden Reaktionsbedingungen und zeigt ebenfalls starke Aktivitäten gegenüber der C-C-Doppel- und Dreifachbindung [40]. Unter hohem Druck und hohen Temperaturen reduziert Ru Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie aromatische Ringe [41]. Das unedle Metall Ni, vor

allem als Raney-Ni, wird für die Hydrierung von Carbonylfunktionen (Ketone, Aldehyde) sowie zur Umsetzung von Nitrilen zu Aminen und von Phenolen zu den entsprechenden Cyclohexanolen [42] eingesetzt.

Der Einbau von modifizierenden Komponenten am Katalysator beeinflusst die Selektivität gegenüber der katalytischen Hydrierung stark. Dabei können diese Zusätze bewirken, dass aktive Zentren blockiert werden oder/und elektronische Eigenschaften des aufgetragenen Metalls verändert werden. Oftmals werden definierte Mengen an sogenanntem Katalysatorgift eingesetzt, um die Selektivität in eine gewünschte Richtung zu zwingen und störende Nebenreaktionen oder Folgereaktionen zu minimieren. Ein bekanntes Beispiel ist die Lindlar-Hydrierung, wobei eine gezielte Vergiftung eine Hydrierung von Alkinen zu *cis*-Alkenen ermöglicht, aber die Kompletthydrierung zum Alkan unterbleibt (Kapitel 2.3.5).

Weitere Einflussfaktoren sind das Reaktionsmedium und die Art des Trägermaterials für den Katalysator. Die verschiedenen Arten und Spezifikationen der Trägersysteme wurden in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben. Das am häufigsten eingesetzte Reaktionsmedium, im Fall der heterogen katalysierten Hydrierung sind organische Lösungsmittel (LM). Die Wahl des Lösungsmittels hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Selektivität der katalytischen Hydrierung und die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren [43]. Dabei wird die Wahl des Lösungsmittels nicht allein von der Löslichkeit der Reaktanden oder Produkte beeinflusst, sondern vor allem von Wärme- und Massentransportphänomenen. Zum einen werden die Reaktionsgeschwindigkeit und zum anderen die Lage des Gleichgewichts von Adsorption und Desorption der Reaktanden und Produkte auf der Oberfläche bestimmt. Die Wasserstofflöslichkeit sowie die Viskosität der LM sind entscheidende Faktoren für Diffusionsprozesse im Medium. Als LM werden u.a. verwendet: Alkohole, Ethylacetat, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Essigsäure und Wasser. Für Arbeiten im Labormaßstab werden meist sehr reine LM (Reinheit > 99%) eingesetzt, um Vergiftungen des Katalysators durch Verunreinigungen zu vermeiden [37]. Für technische Anwendungen werden aus ökonomischen und ökologischen Gründen weniger reine LM verwendet. Eine weitere Möglichkeit der Hydrierung besteht beim Einsatz von flüssigen Substraten, da hier die Reaktion direkt im Substrat ohne LM durchgeführt werden kann.

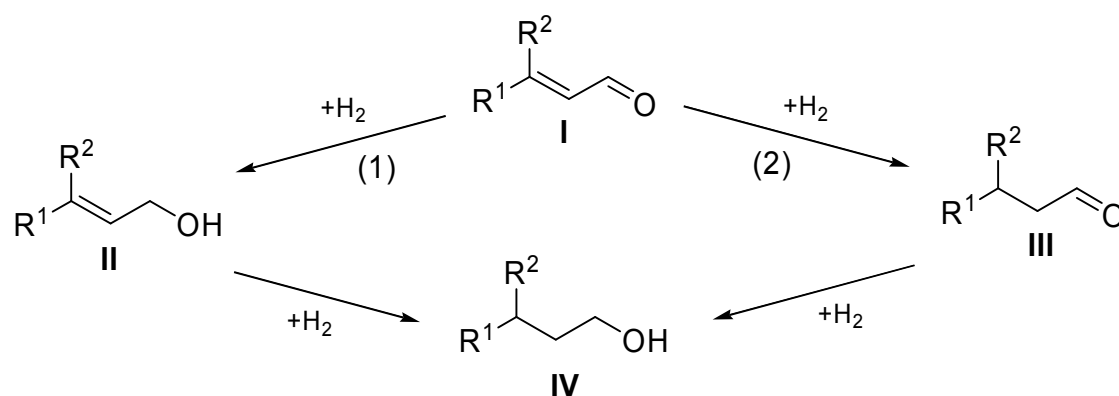
Die Struktur der Trägermaterialien (Morphologie) beeinflusst zusammen mit dem aufgetragenen Metall die Selektivität und Aktivität. In porösen Materialien spielt dabei die

Massentransportlimitierung eine wichtige Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität. Die gewählten Partikelgrößen des Trägers bestimmen im Weiteren die Dispersion des Katalysators im Reaktionsmedium, die Aggregation von Gasblasen in Lösung und die Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionslösung.

All die beschriebenen Parameter beeinflussen in gewissem Maße die katalytische Hydrierung, was ausgedehnte Forschungen auf diesem Gebiet nötig macht. Dabei spielt die Selektivität der Hydrierung eine entscheidende Rolle für eine industrielle Anwendung, besonders im Bereich mehrfach ungesättigter Substrate. Gut untersuchte und praktisch relevante Beispiele sind die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden (Kapitel 2.3.3) und Alkadienen (Kapitel 2.3.4). Im Weiteren wird auf die Hydrierung von Alkinen eingegangen, wobei der Fokus auf der bekannten Lindlar-Katalyse liegt (Kapitel 2.3.5). Da in den letzten Jahren mikrowellen-assistierte Reaktionen an Bedeutung gewonnen haben, wird in Kapitel 2.3.6 auf Hydrierungen dieser Art eingegangen.

2.3.3 Selektive Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde

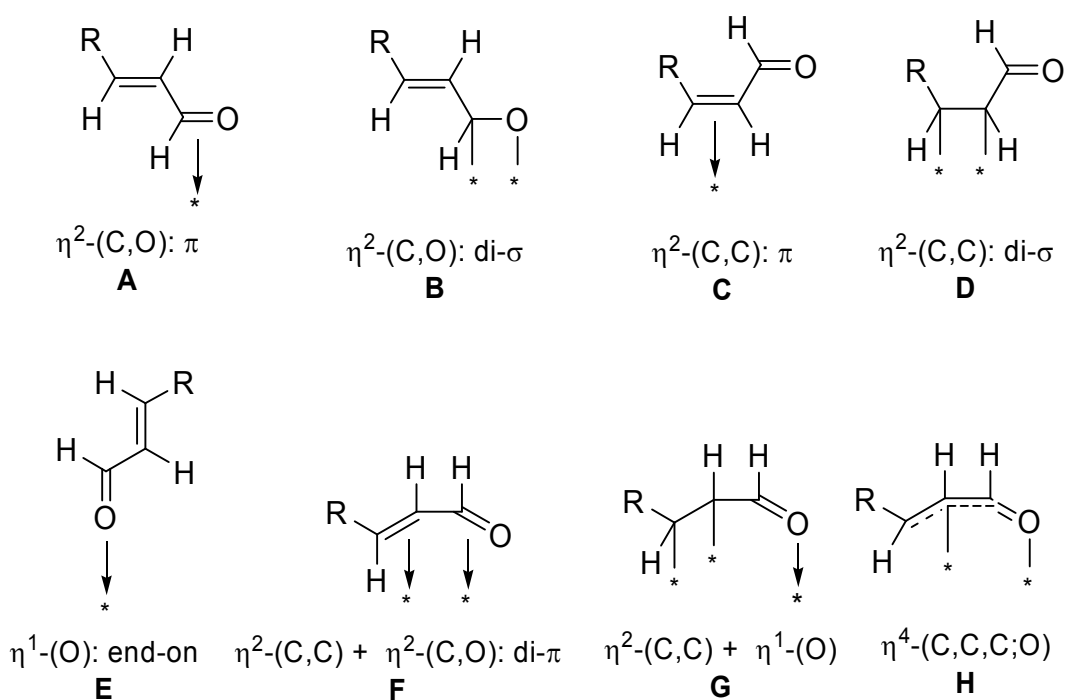
Die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu Allylalkoholen oder zu gesättigten Aldehyden ist besonders bei der Herstellung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Produkten von industriellem und kommerziellem Interesse [44]. Deshalb wird eine Vielzahl von Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet betrieben. Das allgemeine Netzwerk der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden findet sich in Tabelle 2.8. Nach thermodynamischen Gesichtspunkten wird die Hydrierung der C-C-Doppelbindung vor der C-O-Doppelbindung bevorzugt, da die Carbonylgruppe eine um 35 kJ mol^{-1} höhere freie Reaktionsenthalpie besitzt. Aus kinetischen Gründen ist die C-C-Doppelbindung ebenfalls reaktiver. Bei der Hydrierung mit katalytisch aktiven Metallen (z.B. Pd, Pt, Rh) wird hauptsächlich der gesättigte Aldehyd (Reaktionspfad 2) und nur in geringem Maße der Allylalkohol (Reaktionspfad 1) gebildet. Deshalb ist es von Bedeutung, Katalysatoren zu finden, welche mit einer intramolekularen Selektivität die Hydrierung der Carbonylgruppe bevorzugen und die C-C-Doppelbindung bestehen bleibt.

Tabelle 2.8: Netzwerk der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden

I	II	III	IV	R ¹	R ²
Acrolein	Allylalkohol	Propanal	Propanol	H	H
Crotonaldehyd	Crotylalkohol	Butanal	Butanol	CH ₃	H
Prenal	Prenol	3-Methylbutanal	3-Methylbutanol	CH ₃	CH ₃
Citral	Geraniol/Nerol	Citronellal	3,7-Dimethyloct-6-enal	C ₆ H ₉	CH ₃
Zimtaldehyd	Zimtalkohol	3-Phenylpropanal	3-Phenylpropanol	C ₆ H ₅	H

Einen Einfluss auf die Reduktion α,β -ungesättigter Aldehyde haben sterische Effekte der Substituenten an der konjugierten C-C-Doppelbindung. Die Selektivität zum Allylalkohol kann durch größere Substituenten (R) am terminalen Kohlenstoffatom der C-C-Doppelbindung erhöht werden. Bei der Hydrierung der Substrate Acrolein (R = H), Crotonaldehyd (R = CH₃) und Zimtaldehyd (R = C₆H₅) mit einem Rh-Sn/SiO₂-Katalysator nimmt die Selektivität zum Allylalkohol mit einer Vergrößerung von R zu, was mit einer verminderten Zugänglichkeit der C-C-Doppelbindung zu erklären ist [45]. Je niedriger die Substitution ist, umso komplizierter ist es, α,β -ungesättigte Aldehyde selektiv zum Allylalkohol zu reduzieren. Neben den Substituenteneffekten kontrollieren Faktoren wie Art und Partikelgröße des Metalls, Trägermaterial (Morphologie) und Katalysatorgifte ebenfalls die Selektivhydrierung [46,47]. In der Flüssigphasenhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Pt, Rh und Ru steigt die Selektivität des ungesättigten Alkohols mit einer Erhöhung der Zahl der Metallpartikel [48]. Die Adsorption der C-C-Doppelbindung wird bei Zimtaldehyd durch die sterische Abstoßung des aromatischen Rings und der Metalloberfläche behindert und die Reduzierung der Carbonylgruppe wird bevorzugt. Ein ähnlicher Einfluss wurde bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden in der Gasphase beobachtet. *Lercher et al.* zeigten, dass bei der Reduktion von Crotonaldehyd mit Pt/SiO₂ mit wachsender Größe der Pt-Partikel die Selektivität zum

Allylalkohol ansteigt[49]. Berechnungen zu diesen Ergebnissen zeigten, dass die verschiedenen Kristallebenen des Pt zu unterschiedlichen Selektivitäten bei der Hydrierung führen. Gründe dafür sind die verschiedenen Strukturen der assoziativen Adsorption α,β -ungesättigter Aldehyde auf der Metalloberfläche (Schema 2.1).



Schema 2.1: Strukturen der assoziativen Adsorption α,β -ungesättigter Aldehyde [9]

Des Weiteren kann die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen mit der Bandbreite des d-Bandes im Metall korreliert werden. Das heißt, dass mit steigender Elektronendichte die Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit der C-O-Doppelbindung (B, Schema 2.1) favorisiert sind [50].

Auftretende Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI - „strong metal-support interactions“) führen bei verschiedenen Hydrierungen zu einer Erhöhung der Selektivität zum ungesättigten Alkohol. *Iwasawa et al.* zeigten, dass mit dem Substrat Acrolein bei Verwendung der Systeme Pt/Nb₂O₅ und Ir/Nb₂O₅ starke SMSI-Effekte auftreten und durch die daraus resultierende Aktivierung der C-O-Doppelbindung diese bevorzugt reduziert wird [51]. Daraus wird geschlussfolgert, dass H₂ dissoziativ auf den reinen Metallzentren adsorbiert ist, wohingegen die α,β -ungesättigten Aldehyd-Moleküle an den Grenzflächen

Metall-NbO_x adsorbiert werden (H, Schema 2.1). Durch eine H₂-Wanderung über die Oberfläche erfolgt die Hydrierung der C-O-Doppelbindung. Ähnliche Ergebnisse mit den Katalysatoren Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ und Pt/TiO₂ und dem Substrat Crotonaldehyd wurden in [46] gefunden.

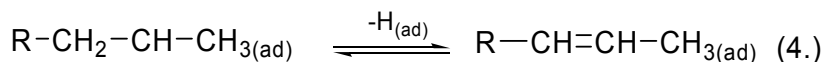
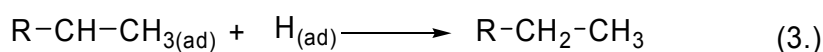
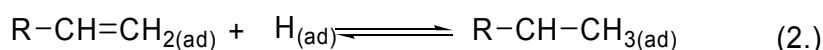
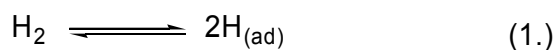
In den letzten Jahren sind neben den üblichen Katalysmetallen für die Hydrierung die Metalle Silber [52] und Gold [53] in den Fokus der Forschung gerückt. Sie spielten bisher eine nur untergeordnete Rolle im Bereich der Reduktion α,β -ungesättigter Carbonylgruppen. Dabei zeigte sich, dass monometallisches Silber in der Gasphase selektiv α,β -ungesättigten Aldehyde in die entsprechenden Allylalkohole umwandeln kann [45]. Bei Verwendung von Ag/SiO₂ Katalysatoren, welche mit verschiedenen Herstellungstechniken erzeugt wurden, zeigte sich, dass die Selektivität unabhängig von der Partikelgröße ist und die Aktivität der Katalysatoren keinem klaren Trend folgt. Eine Selektivhydrierung zum Allylalkohol wurde ebenfalls für monometallisches Gold gefunden. Diese Ergebnisse haben zu Beginn der Forschungen erstaunt, da Gold durch seine d¹⁰-Konfiguration eine geringere Aktivität besitzt und reine Goldoberflächen weder Sauerstoff, Wasserstoff noch Kohlenmonoxid adsorbieren [54]. Durch fein dispergierte Au-Nanopartikel konnten neben Oxidationen auch Hydrierungen durchgeführt werden [55]. Au/TiO₂- und Au/ZrO₂-Katalysatoren mit Au-Partikelgrößen zwischen 1-5 nm zeigen eine selektive Hydrierung der C-O-Doppelbindung im Acrolein zum Allylalkohol, wobei der Umsatz des α,β -ungesättigten Aldehyds bei < 10% lag. Bei *Hutchings et al.* wurde bei einer Hydrierung des Substrats Crotonaldehyd mit dem System Au/SiO₂ lediglich eine Reduktion C-C-Doppelbindung gefunden, der ungesättigte Alkohole konnte nicht nachgewiesen werden [56].

Die beschriebenen Selektivhydrierungen α,β -ungesättigter Aldehyde zu den entsprechenden Allylalkoholen sind von großem synthetischen und industriellen Interesse. Eine industrielle Anwendung besteht in der Reduzierung von Acrolein (Oxidation von Propen) zum ungesättigten Alkohol. Es wird ein Cu-Cd-Katalysator verwendet und Selektivitäten um 70% erreicht [57]. In kleinerem Maßstab werden verschiedene andere organische Verbindungen hergestellt.

2.3.4 Selektive Hydrierung von Alkadienen

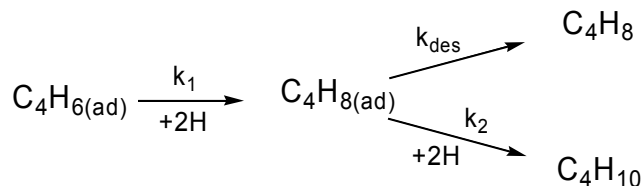
Heutzutage ist der Schlüsselprozess in der Petrolchemie die Pyrolyse von Naphtha (Rohbenzin) zur Herstellung von Ethen, Propen, Butenen, 1,3-Butadien und Aromaten (Steam-Cracking bzw. Mitteltemperaturpyrolyse) [1]. Dabei spielt die Selektivhydrierung der Alkynylverbindungen des C₂-, C₃- und C₄-Schnittes eine wichtige Rolle in der industriellen Chemie [58]. Für eine Anwendung in großtechnische Verfahren müssen die gebildeten Alkene sehr rein sein. Ein Beispiel ist die Ethenpolymerisation, wo mittels geträgerten Pd-Katalysatoren ein Alkingehalt von < 1 ppm erreicht werden kann [59]. Ein weiteres Verfahren, in dem die hohe Selektivität von Pd-Katalysatoren in der Hydrierung ausgenutzt wird, ist die Entfernung von 1,3-Butadien-Spuren aus der C₄-Fraktion mittels Pd/Al₂O₃. Die Umsetzung von 1,3-Butadien zu 1-Buten wird ebenfalls im industriellen Maßstab durchgeführt. Weitere praktische Anwendungen mit Pd-Katalysatoren sind die Reduktion von 1,5-Cyclooctadien (**19**, Schema 3.4) und die zyklische Dimerisierung bzw. Trimerisierung von 1,3-Butadien. Eine wichtige Hydrierung mit Ru-Katalysatoren ist die Umsetzung von Benzen zu Cyclohexen [37].

Zur Hydrierung von Alkenen wurde ein Reaktionsschema entwickelt, welches eine Reduktion in zwei Schritten beschreibt (Schema 2.2) [60]. Das halb-hydrierte Intermediat kann dabei als Alkylradikal adsorbiert werden. Dies wurde durch Gleichgewichtsversuche mit Wasserstoff-Deuterium Mischungen ermittelt [61]. Die Alkylgruppe kann in dem halb-hydrierten Intermediat frei rotieren, wodurch *cis*- und *trans*-Transformationen erklärt werden können (Gleichung (2.), Schema 2.2). Durch H₂-Abstraktion einer angrenzenden CH₂-Gruppe kann es zur Verschiebung von C-C-Doppelbindungen kommen (Gleichung (4.), Schema 2.2).



Schema 2.2: Reaktionsschema der Hydrierung von Alkenen

Wenn man die Umsetzung von 1-Buten mit Pd/Al₂O₃ betrachtet, zeigt sich, dass die Hydrierung der Doppelbindung mit einer Erhöhung des H₂-Drucks stark zunimmt. Bei niedrigerem H₂-Druck ist die Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-2-Buten bevorzugt [62]. Die Selektivität hängt stark von der Natur des verwendeten Metalls ab [54]. Bei einem Vergleich von Pd- und Pt-Trägerkatalysatoren zeigten die Ergebnisse, dass sich bei Verwendung der Pd-haltigen Systeme nach quantitativer Umsetzung von 1,3-Butadien zu 1- oder 2-Buten (*cis* und *trans*) die langsame Folgehydrierung zu Butan anschließt. Deshalb können durch einen Abbruch der Reaktion an diesem Punkt nahezu selektiv Butene erzeugt werden. Das Hauptprodukt bei Verwendung von Pd-Trägerkatalysatoren ist 1-Buten. Wohingegen die Pt-haltigen Katalysatoren von Beginn an eine Mischung aus 1- und 2-Buten (*cis* und *trans*) und Butanen erzeugen. 1-Buten entsteht durch eine 1,2-Addition und 2-Buten durch eine 1,4-Addition von Wasserstoff am adsorbierten 1,3-Butadien [63]. Bei Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten k bedeutet das, dass im Falle von Pd-haltigen Systemen $k_{\text{des}} > k_2$ (Schema 2.3) ist, während beim Einsatz von Pt-haltigen Katalysatoren $k_{\text{des}} = k_2$ zu sein scheint.



Schema 2.3: Hydrierung von Butadien

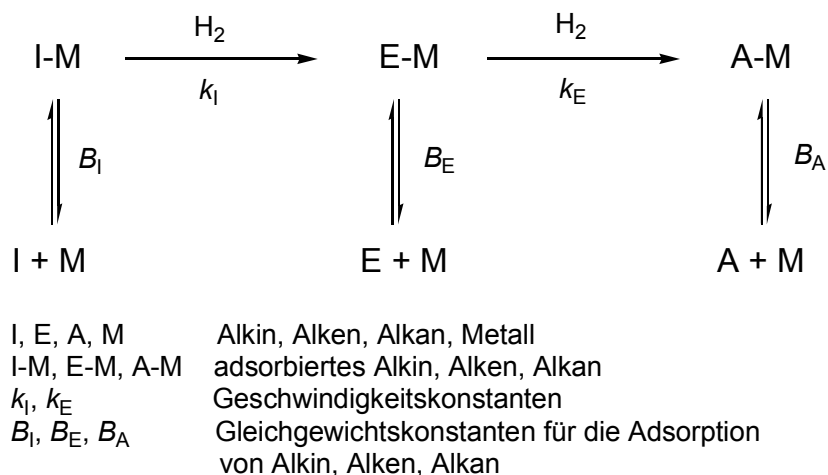
1,3-Butadien (C₄H₆) wird durch die zwei vorhandenen C-C-Doppelbindungen stärker an der Metalloberfläche (Pd) adsorbiert als die entsprechenden Butene (C₄H₈). Die Alkene werden schnell desorbiert und die Readsorption durch die Anlagerung weiterer Alkadiene unterdrückt, solange diese im Gasstrom noch vorhanden sind [37]. So erfolgt die selektive Reduktion zum Alken und erst bei marginal kleinen Konzentrationen an Alkadienen (sehr hohe Umsätze) beginnt die Folgehydrierung zu den entsprechenden Alkanen (Butan C₄H₁₀). Die Chemosorption des Wasserstoffs bzw. seine Dissoziation sind ebenfalls geschwindigkeitsbestimmende Schritte. Diese Vermutung wurde von *Bates et al.* bestätigt [62]. Dabei wurden zur Reduktion von 1,3-Butadien Mischungen aus Wasserstoff und Deuterium verwendet. Dabei zeigte sich ein gehemmter H-D-Austausch, was die

Vermutung eines niedrigen Bedeckungsgrades von Wasserstoffatomen auf der Katalysatoroberfläche unterstützt. Der auf der Oberfläche aktivierte Wasserstoff wird sofort zur Hydrierung von 1,3-Butadien verwendet [54]. Ähnliche Beobachtungen wurden im Rahmen der Hydrierung des cyclischen Alkadiens 1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**, Schema 3.4) gemacht. Zusammenfassend zeigt das Edelmetall Pd die höchste Selektivität bei der Hydrierung von (Cyclo-)Alkadienen zu (Cyclo-)Alkenen. Ähnliche Selektivitäten werden bei Reduktionen von Alkinen mit Edelmetallkatalysatoren beobachtet, was im folgenden Kapitel betrachtet wird.

2.3.5 Selektive Hydrierungen von Alkinen

Die Hydrierung von Alkinen läuft meist unter gleichen Bedingungen ab, wie die von Alkenen oder Alkadienen. Acetylen ist das auf industrieller Ebene wichtigste Alkin, da es ein hohes Potenzial besitzt, neue C-C-Bindungen zu knüpfen (Alkylierung) [11]. Wie für die bereits dargelegten katalysierten Hydrierungen existieren auch für die Reduktion der Alkine zu Alkenen verschiedene chemische und physikalische Einflussfaktoren (Tabelle 2.9). Üblicherweise werden Pd oder Pt auf verschiedenen Trägern (Aktivkohle, Al_2O_3 , SiO_2) als Katalysatoren verwendet [64]. Dabei wird das Alkin wesentlich stärker auf der Katalysatoroberfläche gebunden als das Alken. k_1 und k_E sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Oberflächenreaktion von adsorbierten Alkin zu adsorbierten Alken bzw. von Alken zu Alkan. k_1 und k_E sind oftmals in ähnlichen Größenordnungen, was es nötig macht, die reinen Pd- bzw. Pt-Katalysatoren zu modifizieren, um die Aktivität der Reaktion zum Alkan zu minimieren. Modifizierungen können in der Metalldispersion, dem Lösungsmittel oder durch Zusätze erreicht werden.

Tabelle 2.9: Allgemeine Hydrierung von Alkinen zu Alkenen bzw. Alkanen sowie chemische und physikalische Faktoren der Reduktion [11]



Chemische Faktoren	Physikalische Faktoren
<ul style="list-style-type: none"> - Adsorption ($\Delta H, E_A$) von Alkin, Alken, Alkan, Wasserstoff (Gleichgewichtskonstanten B_I, B_E, B_A) - Reaktion der adsorbierten Alkine und Alkene mit Wasserstoff (Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_E) 	<ul style="list-style-type: none"> - Diffusionsprozesse der Alkine, Alkene, Alkane und des Wasserstoffs in flüssiger oder gasförmiger Phase - Temperaturgradienten

Ein bekanntes Beispiel für Katalysatormodifizierungen ist 1952 von *Lindlar* entwickelt worden. Es ist ein komplexes Katalysatorsystem, welches die Reduktion von Alkinen zu *cis*-Alkenen ermöglicht und die Folgehydrierung zum Alkan erfolgreich unterdrückt [65]. Das als „Lindlar-Katalysator“ bekannte System besteht aus einem mit Pd (5 m%) beschichteten CaCO_3 , welches mit $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ modifiziert wird. Durch die Zusätze wird die aktive Oberfläche des Katalysators verkleinert und die Reduktion der Alkene zum Alkan minimiert. Der Lindlar-Katalysator ermöglicht hohe Ausbeuten, wird aber besonders durch Wasser, welches als Lösungsmittel verwendet wird, deaktiviert und muss aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies hatte eine Veränderung des ursprünglichen Katalysatorsystems zur Folge. Es wurden 3-Phasenhydrierungen entwickelt, wobei die Pd-Menge reduziert und die Zusätze (z.B. ZnO anstatt $\text{Pb}(\text{OAc})_2$) variiert wurden [66]. Diese neuartigen Systeme sind vor allem bei der Synthese der Vitamine A und E wichtig. Da die selektive Reduktion von 2-Methylbut-3-in-2-ol (**22**, Schema 3.21) zu 2-Methylbut-3-en-2-ol (**22a**) ein wichtiger Teilschritt der komplexen Synthese der Vitamine ist (Kapitel 3.2.3).

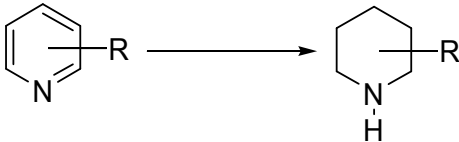
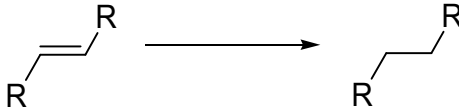
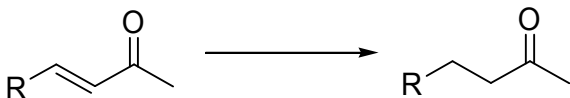
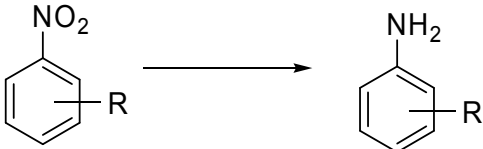
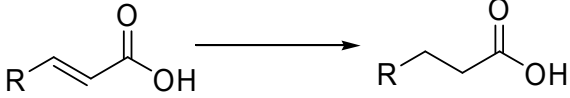
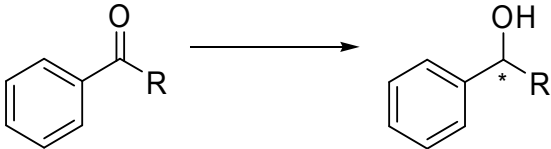
In [10] wurden Pd₈₁/Si₁₉-Fasern teilweise mit Blei vergiftet und zusätzlich weitere Katalysatorgifte hinzugegeben. Zu den verwendeten Giften gehören schwefelhaltige (z.B. Thiophen, Dipropylsulfid) und stickstoffhaltige Verbindungen (z.B. Quinolin, Diethylaminoethanol). Mit den hergestellten Systemen wurde dann selektiv Dehydroisophytol (R-C≡CH) in Isophytol (R-CH=CH₂) umgewandelt.

In Anknüpfung an den Lindlar-Katalysator wurden zwei neue mit Pt modifizierte Katalysatoren entwickelt [67]. Hier wurden bereits bestehende Ideen aufgegriffen und diese zur selektiven Hydrierung der Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe genutzt. Dabei wurden durch Zugabe verschiedener Metalle (Fe, V), Variationen der Träger (Aktivkohle, Al₂O₃) und eine Anpassung des Lösungsmittels Katalysatoren generiert, welche in Anwesenheit von C-C-Doppel- und Dreifachbindungen selektiv nur die Nitro-Gruppen reduzieren.

2.3.6 Mikrowellen-assistierte Hydrierungen

Die Nutzung der alternativen Energieform Mikrowellenstrahlung wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Bereichen der Chemie untersucht. Viele verschiedene Anwendungen wurden ebenfalls auf dem Gebiet der mikrowellen-assistierten Hydrierung gefunden (Tabelle 2.10). Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung als Energieeintrag in ein Reaktionssystem führt zu einigen Vorteilen gegenüber konventionellen Methoden [68]. Dazu gehören verkürzte Reaktions- und Aufheizzeiten, Verminderung von Nebenreaktionen, Verbesserung der Stereo- oder Regioselektivität sowie die Erhöhung von Ausbeuten. Die Erwärmung des Systems erfolgt im Gegensatz zu thermischen, externen Wärmequellen (z.B. Ölbad) vom Systeminneren zur Systembegrenzung [69]. Durch einen Einsatz von Mikrowellenstrahlung im Bereich der Hydrierung können die genannten positiven Effekte auf diesen Reaktionstyp übertragen werden. Ausgewählte Beispiele mikrowellen-assistierter Hydrierreaktionen sind in Tabelle 2.10 dargestellt. Es existieren im Weiteren eine Vielzahl anderer mikrowellen-assistierter Reaktionen, welche in [76] zusammengefasst sind.

Tabelle 2.10: Übersicht über mikrowellen-assistierte Hydrierungen

Katalysator (H-Quelle)	Reaktions- bedingungen	Reaktion	Lit.
Hydrierungen mit molekularem Wasserstoff			
PtO ₂ , Pd(OAc) ₂ , Rh/C	8,3 bar, 80 °C, 20-40 min		[70]
Pd/C	3,5 bar, 80 °C, 3-20 min		[71]
Transferhydrierungen			
PdCl ₂ /Silicagel (HCOOH / MeOH)	<i>p</i> _{atm} , 100-120 °C, 20-50 min		[72]
Pd/C (4-Methylcyclohexen / MeOH)	80 °C, 10 min		[73]
Pd/C (1,4-Cyclohexadien/ EtOAc)	100 °C, 5-30 min		[74]
Ru-Komplex (Isopropanol)	120 °C, 3-12 min		[75]

Die mikrowellen-assistierte Transferhydrierung ist dabei bevorzugt, da sie gegenüber der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff einige Vorteile aufweist. In bereits vorhandenen Mikrowellenapparaturen können konventionelle Transferhydrierungen einfacher übertragen werden. Oftmals ist keine Veränderung der handelsüblichen Reaktoren nötig. Für Arbeiten mit gasförmigem Wasserstoff sind oft Umbauten der Reaktoren nötig, da H₂ von einem äußeren Reservoir oftmals unter erhöhtem Druck in die Reaktionslösung eingebracht werden muss. Gute Drucksensoren sowie gasdichte Reaktoren und Apparaturen werden benötigt, was ein verstärktes Sicherheitskonzept erforderlich macht. Die Beispiele zeigen, dass bei Verwendung von Mikrowellenstrahlung als Energieeintrag kurze Reaktionszeiten möglich sind, dabei aber weiterhin hohe Selektivitäten erreicht

werden. In [72] (Tabelle 2.10) ist ein Vergleich zwischen konventionellen (unter Rückfluss, Ölbad) und mikrowellen-assistierter Transferhydrierungen dargestellt. Bei Durchführung in der Mikrowellenapparatur wird ausschließlich eine Reduktion der C-C-Doppelbindung beobachtet, konventionell findet als Nebenreaktion die Reduktion der C-O-Doppelbindung statt und der entsprechende Alkohol (~ 25%) wird gefunden. Eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeiten ohne einen Verlust an Ausbeute, kann mit asymmetrischen Hydrierungen mit Ru-Komplexen erreicht werden [75]. Des Weiteren zeigt Tabelle 2.10, dass eine Vielzahl verschiedener ungesättigter Gruppen (z.B. C-O- und C-C-Doppelbindungen, heterocyclische Systeme) hydriert werden können.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Fokus der Untersuchungen standen Hydrierungen in der Flüssigphase mit einem neuartigen Katalysatorsystem. Durch eine Nassimprägnierung mit Metallverbindungen auf der Oberfläche von porösen Gläsern wurden diese neuen Katalysatoren generiert. Die verwendeten porösen Gläser der Firma VitraBio (Steinach) besitzen die gleiche Zusammensetzung ($> 95\% \text{ SiO}_2$) und weisen eine offenporige Textur auf (Kapitel 3.1.1). Diese Trägersysteme stellen eine neue Alternative im Rahmen bereits bekannter Katalysatorträgermaterialien (Kieselgele, Aluminiumoxide, Aktivkohle) dar [77,78]. Die Katalysatoren werden nach einem einfachen Herstellungsverfahren in vier Schritten hergestellt (Kapitel 5.3) und haben, wenn nicht anders beschrieben, eine Beladung $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ Metall auf der Oberfläche.

Zu Beginn der Arbeiten wurden zahlreiche Trägersysteme ausgewählt, um sie in der Flüssigphasenhydrierung zu testen (Tabelle 3.1). Dabei sollen die neuartigen porösen Glasträger (TRISOPOR[®], TRISOPERL[®]) und ein Schaumglas (K3, Anhang A.2) mit bereits bekannten kommerziellen Trägern für Katalysatoren verglichen werden. Die verwendeten porösen Gläser unterscheiden sich in Teilchengröße, Porendurchmesser, spezifischer Oberfläche und Porenvolumen (Kapitel 5.3, Tabelle 5.1). Nachfolgend wurde der Einfluss dieser Parameter auf die Hydrierung getestet um das effektivste System zu ermitteln.

Die Benennung der Katalysatoren ergibt sich aus der Bezeichnung der Träger (TP, A, Si1 etc.) und dem aufgetragenen Metall (Pd, Pt, Ni etc.). In folgender Schreibweise werden beide Komponenten als Katalysatorsystem angezeigt – Metall/Träger (z.B. Pd/TP, Pt/A).

Tabelle 3.1: Verwendete Trägermaterialien

Trägername	Bezeichnung	Trägerart	Zusammensetzung	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]
TRISOPOR [®]	A			84,9
TRISOPOR [®]	B			20,0
TRISOPOR [®]	C	Poröses Glas	SiO ₂	13,5
TRISOPOR [®]	TA	(asphärische Form)	(> 95%)	88,7
TRISOPOR [®]	TB			98,2
TRISOPOR [®]	TC			74,6
TRISOPERL [®]	TPA	Poröses Glas	SiO ₂	95,7
TRISOPERL [®]	TP	(sphärische Form)	(> 95%)	93,7
Trovo [®] - Powder	K3	Schaumglas	SiO ₂ (75%) Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O	(1,5)
Silica	SiA			110-180
Silica	SiB	Kieselgel	SiO ₂	70-170
Silica	Si1		(> 96%)	500-600
Alumina	Al1	Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	50

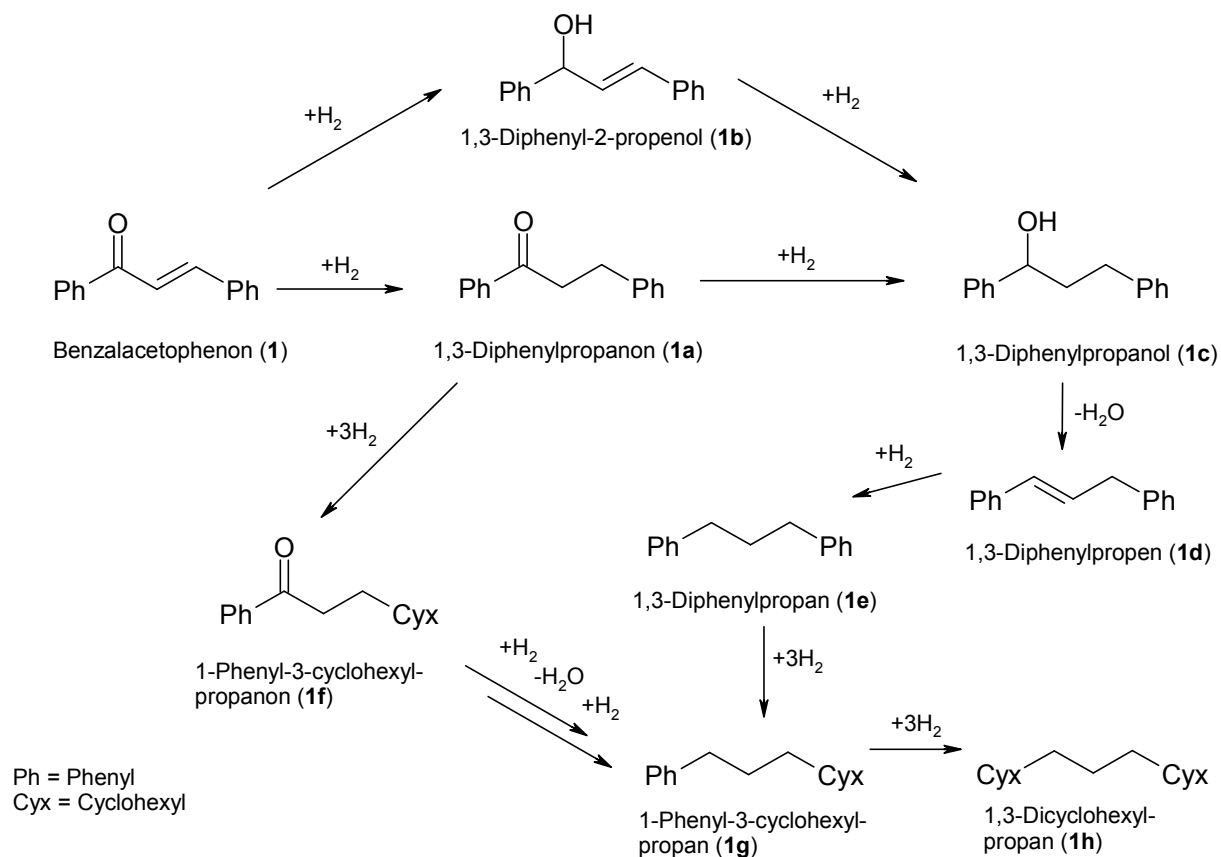
3.1 Vergleich der Trägermaterialien mittels Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**)

Zu Beginn der Arbeiten wurden verschiedene poröse Gläser der sogenannten TRISO[®]-Reihe (VitraBio, Steinach) getestet. Die beiden verwendeten Typen – TRISOPOR[®] und TRISOPERL[®] – bestehen zu > 95% aus SiO₂ und haben eine offenporige Struktur. Sie unterscheiden sich in der Form ihrer Teilchen. TRISOPOR[®] besitzt eine unregelmäßige asphärische Form, während die Teilchen im Falle von TRISOPERL[®] eine regelmäßige sphärische (kugelförmige) Gestalt besitzen (Kapitel 3.1.1). Im Rahmen der Arbeit wurden diese zwei porösen Gläser mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt. Es erfolgte hierbei eine Variation des Teilchendurchmessers, der spezifischen Oberfläche, des

Porendurchmessers und -volumens (Kapitel 5.3, Tabelle 5.1). Zum Vergleich mit konventionellen Trägermaterialien für Katalysatoren wurden ebenfalls verschiedene Kieselgele, ein Aluminiumoxid sowie ein sogenanntes Schaumglas getestet.

Alle folgenden Versuche wurden in der Schüttelapparatur bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) durchgeführt (Kapitel 5.4.1). Die Zuführung des molekularen Wasserstoffes erfolgt über ein Reservoir am Reaktionsgefäß.

Alle beschriebenen Trägermaterialien wurden mittels Nassimprägnierung (Kapitel 5.3) hergestellt. Als Modellreaktion dient die Flüssigphasenhydrierung von Benzalacetophenon (**1**; Schema 3.1).



Schema 3.1: Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) und mögliche Produkte

In ersten Versuchen wurden verschiedene poröse Gläser als Trägermaterial getestet. Die Katalysatoren der Reihe Pd/TA, Pd/TB und Pd/TC weisen Porengrößen im Bereich 50 nm auf, unterscheiden sich aber in den Teilchendurchmessern (Kapitel 5.3, Tabelle 5.1). Die

Systeme Pd/A, Pd/B und Pd/C besitzen im Vergleich ansteigende Porengrößen (45 nm, 173 nm bzw. 300 nm) und größere Teilchendurchmesser. Die Hydrierungen von Benzalacetophenon (**1**) verlaufen für eine Katalysatorreihe jeweils ähnlich (Abbildung 3.1). Es wird für alle Systeme ausschließlich chemoselektiv das Produkt 1,3-Diphenylpropanon (**1a**) gebildet. Eine Hydrierung der Carbonylgruppe bzw. der aromatischen C-C-Doppelbindungen konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht festgestellt werden. Die Katalysatorreihe Pd/TA, Pd/TB und Pd/TC zeigt quantitative Umsätze von **1** nach 240 min. Dabei werden nur geringfügige Unterschiede im Kurvenverlauf deutlich, was bedeutet, dass der Einfluss der Teilchengröße bei gleicher Porengröße für diese drei Systeme vernachlässigt werden kann. Bei einer Erhöhung der Teilchengröße auf bis zu 2500 μm und der Erhöhung der Porengröße auf bis zu 300 nm (Katalysatorreihe Pd/A, Pd/B und Pd/C) verringert sich die Hydrierungsgeschwindigkeit und quantitative Umsätze von **1** finden sich erst nach > 480 min, was einer Verdopplung der Reaktionszeit entspricht. Diese Ergebnisse gehen einher mit der Abnahme der spezifischen Oberfläche bei Erhöhung der Porengröße. Es steht weniger katalytisch aktive Oberfläche als bei Pd/TA, Pd/TB und Pd/TC zur Verfügung. Des Weiteren zeigte sich bei der Herstellung der Katalysatoren, dass die Beschichtung unregelmäßiger wird je höher die mittlere Teilchengröße des Trägermaterials ist. Dieser Sachverhalt geht einher mit einer geringeren Beladung der Katalysatoren, da die Oberfläche nicht ausreicht, um die verwendeten 0,09 mmol Pd auf der Oberfläche zu verankern.

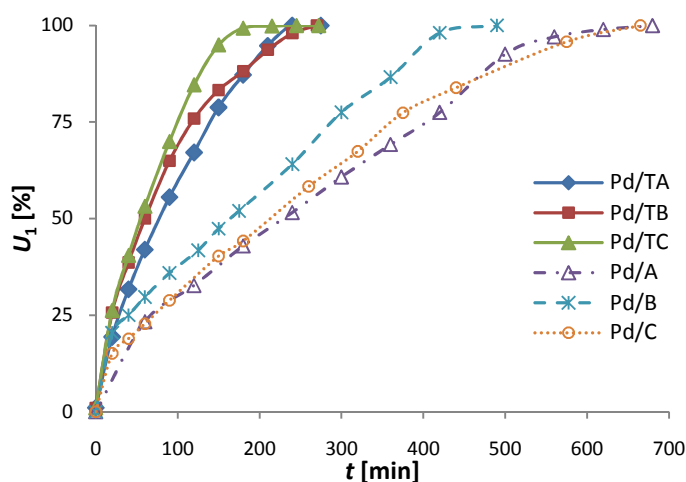


Abbildung 3.1: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis variierender TRISOPOR[®] Träger (vgl. Tabelle 3.1; 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Nach den ersten vergleichenden Versuchen sollten die im Rahmen unserer Versuche effektivsten porösen Träger ermittelt werden. Dabei wurden, die in Abbildung 3.1 diskutierten Katalysatoren, Pd/A, Pd/B und Pd/C aufgrund geringerer Aktivität außen vorgelassen. Aus der anderen Katalysatorreihe wurden Pd/TA und Pd/TB ausgewählt, da es für diese zwei TRISOPOR[®]-Träger (asphärisch) äquivalente TRISOPERL[®]-Träger (sphärisch) mit ähnlichen Teilchen- und Porengrößen sowie spezifischen Oberflächen gibt. So kann ein Vergleich zwischen zwei porösen Gläsern mit unterschiedlicher Teilchenform angestellt werden. Die Katalysatoren mit dem TRISOPERL[®]-Trägermaterial sind Pd/TPA und Pd/TP. Bei Betrachtung der Umsatz-Zeit-Kurven von **1** (Abbildung 3.2) zeigt sich ein nahezu identischer Verlauf für die Systeme Pd/TA, Pd/TB, Pd/TPA und Pd/TP. Die äußere Erscheinungsform der Trägermaterialien hat keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit bzw. den Verlauf der Hydrierung, das heißt, die beobachtete Chemoselektivität bezüglich **1a** bleibt erhalten.

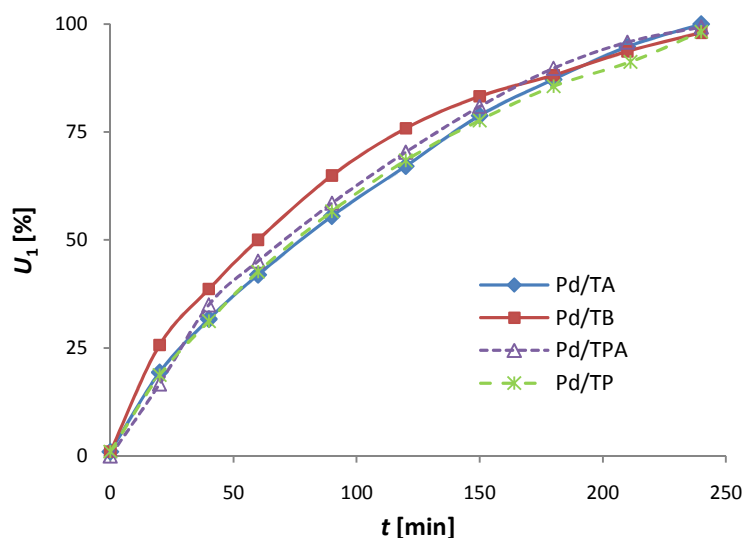


Abbildung 3.2: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis variierender TRISOPOR[®]- (TA, TB) und TRISOPERL[®]-Träger (TPA, TP; vgl. Tabelle 3.1; 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die erhaltenen Ergebnisse führen zu einer Auswahl je eines Katalysators mit TRISOPOR[®]-bzw. TRISOPERL[®]-Träger. In experimentellen Arbeiten zeigte sich zudem, dass die Katalysatoren mit einer Teilchengröße von 100-200 μm besser aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden können als Systeme mit kleinerer Teilchengröße.

Deshalb fiel die Wahl auf die Katalysatoren Pd/TB und Pd/TP. Die meisten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hydrierungen in Flüssigphase wurden mit diesen zwei Katalysatorsystemen durchgeführt.

Die bisher verwendeten Katalysatoren auf Basis poröser Gläser stellen eine bislang kaum erprobte Variante von Trägermaterial für Katalysatoren im Bereich der heterogenen Katalyse dar. Um einen Vergleich mit bereits bekannten Trägermaterialien herzustellen, wurden drei verschiedene kommerziell erhältliche Kieselgele, ein Aluminiumoxid und ein Schaumglas eingesetzt (Tabelle 3.1). Diese Träger wurden nach dem gleichen Herstellungsverfahren mit $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ Palladium beschichtet, calciniert und in der Flüssigphasenhydrierung von Benzalacetophenon (**1**) eingesetzt.

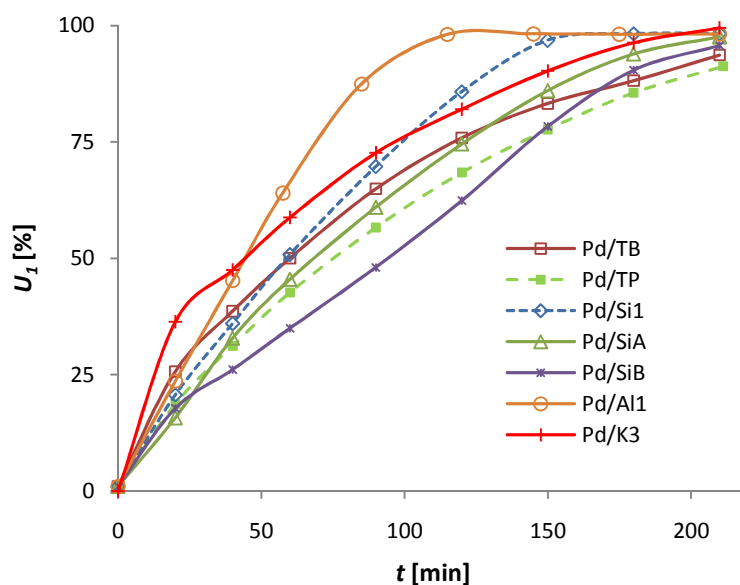


Abbildung 3.3: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis unterschiedlicher Trägermaterialien (vgl. Tabelle 3.1; 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Tabelle 3.2: Geschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) sowie Zeit (t) für einen Umsatz von 25, 50 und 75% bei Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit verschiedenen Katalysatoren (vgl. Tabelle 3.1; 15 mmol **1**, 0,4 g Pd/Träger, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Katalysator	k_1	k_2	t [min] für Umsatz (1) bei		
	[ml H ₂ min ⁻¹]	[min ⁻¹]	25%	50%	75%
Pd/TA	2,705	0,0025	30	85	145
Pd/TB	4,382	0,0020	20	60	120
Pd/TC	2,751	0,0018	20	60	100
Pd/TPA	2,779	0,0024	30	70	140
Pd/TP	2,844	0,0026	30	75	150
Pd/A	0,930	0,0008	80	240	420
Pd/B	1,240	0,0009	40	175	300
Pd/C	0,940	0,0030	75	220	375
Pd/Si1	2,802	0,0008	25	60	100
Pd/SiA	2,738	0,0025	30	70	120
Pd/SiB	1,944	0,0032	40	90	145
Pd/Al1	3,672	0,0011	20	45	80
Pd/K3	1,735	--	15	45	100

Die erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 3.3) machen einen Vergleich zwischen den verschiedenen Trägermaterialien möglich. Des Weiteren wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die verwendeten Träger berechnet, um bessere Aussagen in Bezug auf die Aktivität der verschiedenen Systeme zu erhalten (Tabelle 3.2). Die Berechnungen wurden über die Annahmen einer Reaktion pseudo-nullter Ordnung, welche zum Ende der Reaktionszeit in eine Reaktion pseudo-erster Ordnung übergeht, mittels klassischer linearer Regressionen bestimmt. Die genaue Berechnung ist exemplarisch an einem Beispiel im Anhang erläutert (Anhang A.1). Nach 210 min zeigen alle Katalysatoren > 90% Umsatz von **1** und die chemoselektive Bildung von **1a**. Bei dem Vergleich von k_1 für die verschiedenen Katalysatoren wird deutlich, dass die porösen Glaträger vergleichbare Werte zu den herkömmlichen Trägern (Si1, SiA, SiB) aufweisen. Die Zusammensetzung des Katalysatorträgers hat scheinbar keinen Einfluss auf die Selektivität bei der Reduktion von **1**. Der Katalysator Pd/Al1 zeigt die höchste Aktivität und nach 120 min wird bereits eine quantitative Hydrierung von **1** festgestellt. Alle weiteren Katalysatoren zeigen einen nahezu identischen Verlauf der Umsatz-Zeit Kurven bei der Reduktion von **1**. Als Träger

wurde ebenfalls ein Schaumglas (K3) verwendet. Bei der Verwendung von K3 kam es u.a. bei der Katalysatorherstellung, Rückgewinnung sowie bei der Analytik des Reaktionsgemisches (Anhang A.2) zu verschiedenen Problemen.

Die neuartigen Katalysatoren mit porösem Glas als Trägermaterial (Pd/TB und Pd/TP) zeigen weder eine gesteigerte noch verminderte Aktivität gegenüber den meisten kommerziellen Trägern. Ein Einsatz als heterogene Katalysatoren ist somit sinnvoll und wird in zahlreichen folgenden Arbeiten getestet und bewertet.

3.1.1 Charakterisierung der Träger, Metallverbindungen und Katalysatoren

Im Rahmen dieses Kapitels wurde das Augenmerk auf die Charakterisierung der porösen Gläser (TB bzw. TP) als Trägermaterialien, der eingesetzten Metallverbindungen und auf die hergestellten Katalysatoren (M/TB bzw. M/TP) gelegt. Die Ergebnisse zu beiden porösen Trägern können verglichen und übertragen werden, da wie schon beschrieben, beide porösen Gläser die gleiche Zusammensetzung und ähnliche kollektive Eigenschaften aufweisen und sich nur in der äußeren Geometrie unterscheiden (Tabelle 3.1; Kapitel 5.3). Dabei wurden sowohl Analysen mit den reinen unbehandelten porösen Gläsern als auch mit bereits beschichteten Systemen (M/TB bzw. M/TP) durchgeführt. Des Weiteren wurden die verwendeten Metallverbindungen, welche als Precursor eingesetzt wurden, untersucht (Kapitel 5.3). Die weiterreichenden Untersuchungen der reinen Träger bzw. der Metallverbindungen waren im Vorfeld notwendig, um einen optimalen Herstellungsprozess der Katalysatoren zu erreichen. Es konnten über die Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Metallverbindungen (TGA-Analysen) spezifische Calciniertemperaturen ermittelt werden. Des Weiteren wurde durch N₂-BET-Analysen die maximal mögliche Calciniertemperatur für das Trägersystem TB bzw. TP ermittelt, bei der es zu keinem Verlust der spezifischen Oberfläche kommt.

a) N₂-BET-Messungen

Die N₂-BET-Messungen wurden durchgeführt, um die spezifische Oberfläche der Träger zu bestimmen. Es wurde dabei das unbeschichtete poröse Glas als Träger betrachtet, das heißt, ohne Imprägnierung mit Metallverbindungen. Die BET-Messungen wurden am

Trägermaterial TRISOPOR[®] (TB), welches bei verschiedenen Temperaturen (300-800 °C) calciniert wurde, durchgeführt. Die Messungen sollen zeigen, wie stabil das poröse Glas in Bezug auf das Zusammensintern der Poren ist. In Tabelle 3.3 ist die Temperaturabhängigkeit der BET-Oberfläche dargestellt.

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der BET-Oberfläche ($A_{s,BET}$) von der Calciniertemperatur (T) am Träger TB

T [°C]	$A_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]
unbehandelt	71,0
300	71,8
400	73,5
500	70,4
600	65,6
700	59,4
800	41,1

Die BET-Oberflächen wurden für TRISOPOR[®] Proben bestimmt, welche bei 300-800 °C gesintert wurden, wobei 300 °C der standardmäßigen Calciniertemperatur entsprechen (Kapitel 5.3). Bis 500 °C bleibt die Oberfläche konstant bei ca. 70 m² g⁻¹, erst dann beginnt eine konsequente Verringerung, was auf ein Zusammensintern der Porenstruktur hinweist. Dieser Sachverhalt wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten mit porösen Gläsern der Firma VitraBio erkannt [79,80]. Dabei zeigte sich, dass eine Verlängerung der Calciniierungszeit (> 2 h) ebenfalls die Porenstruktur negativ beeinträchtigt und zu einer Abnahme der Oberfläche führt. Beim Vergleich der bestimmten BET-Oberfläche der unbehandelten Probe mit dem Wert den der Hersteller angibt (98,2 m² g⁻¹) wird ein Unterschied von 30 m² g⁻¹ deutlich. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Bestimmungsmethode für die Oberflächen (Quecksilberporosimetrie und N₂-BET-Messungen).

Durch die N₂-BET-Messungen konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Calciniertemperatur von 500 °C die Porosität des Trägers TB bestehen bleibt. Diese Ergebnisse sind entscheidend für weiterführende Experimente, in denen Metallsalze mit höheren Zersetzungstemperaturen (z.B. PdCl₂) auf die Träger aufgebracht werden sollen. Dabei ist

es wichtig die Parameter für Calcinierungszeit und -temperatur zu kennen, um den Träger behandeln zu können, ohne dass dieser seine gegebene Struktur und Oberfläche verändert.

b) TGA-Analysen

Mittels der TGA-Analyse wurden die Zersetzungspunkte der verwendeten Metallverbindungen bestimmt. Die ermittelten Temperaturen entsprechen den bekannten Werten aus der Literatur und sind in Tabelle 5.6 (Kapitel 5.3) aufgelistet. Da die Auswertung der Ergebnisse der N₂-BET-Messungen zeigte, dass eine Calcinierung über 450 °C nicht möglich ist, wurde auch bei ermittelten Zersetzungstemperaturen der Metallverbindungen von > 450 °C, nicht oberhalb dieser Grenze calciniert.

c) Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen dienen vorrangig zur Definition der geometrischen Gestalt der Partikel in den Trägermaterialien TRISOPOR[®] und TRISOPERL[®]. Die möglichen Vergrößerungen dieser Methode reichen nicht aus, um detailgenaue Strukturen, wie Porenstruktur oder Metallcluster auf der Oberfläche zu zeigen. Deshalb wurden zur Analyse mittels Mikroskop reine, unbeschichtete poröse Gläser verwendet (Abbildung 3.4).

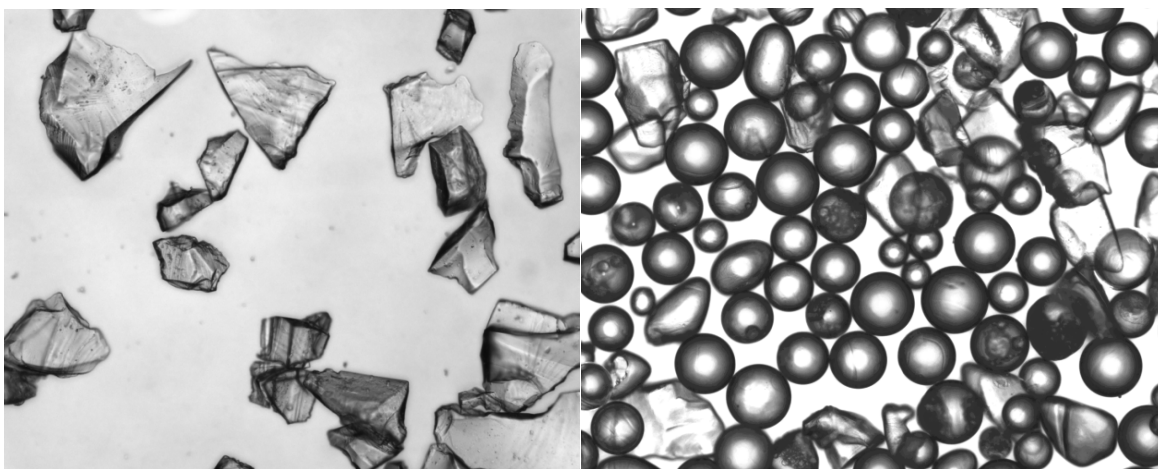


Abbildung 3.4: Mikroskopische Aufnahme von TRISOPOR[®] (TB, 10fache Vergrößerung, Bild links) und TRISOPERL[®] (TP; 5fache Vergrößerung, Bild rechts)

Die Aufnahmen zeigen deutlich den Unterschied in der geometrischen Gestalt der Teilchen. TRISOPOR® (TB) setzt sich aus unregelmäßigen, asphärischen Teilchen zusammen, dagegen liegen im TRISOPERL® (TP) sphärische (kugelförmige) Teilchen vor. Des Weiteren verdeutlichen die Aufnahmen, dass für beide Systeme die Teilchen nicht alle die gleiche Größe aufweisen. Es besteht eine Verteilung der Teilchengröße im Bereich zwischen 100 und 200 µm. Die Aufnahme des Trägers TP (Abbildung 3.4, Bild rechts) zeigt, dass auch hier asphärische Teilchen vorhanden sind. Dieser Anteil liegt bei ca. 5% und ist bedingt durch den Herstellungsprozess des Trägers.

d) REM- und TEM-Aufnahmen

Um einen detaillierten Einblick in die Struktur der Katalysatoren zu bekommen, wurden zwei verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren gewählt:

- (I) REM - Rasterelektronenmikroskop (engl. SEM - *Scanning Electron Microscope*)
- (II) TEM - Transmissionselektronenmikroskop

Dabei wurden aus organisatorischen Gründen REM-Bilder vom System Pd/TP (Abbildung 3.5) und TEM-Bilder von Pd/TB (Abbildung 3.6) erstellt.

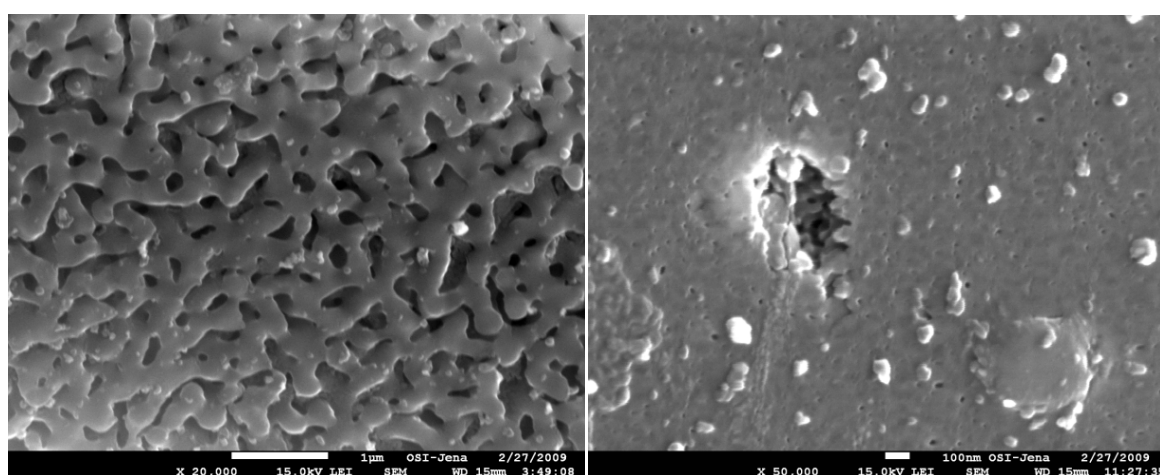


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen des Katalysators Pd/TP (20.000fache Vergrößerung, Bild links; 50.000fache Vergrößerung, Bild rechts)

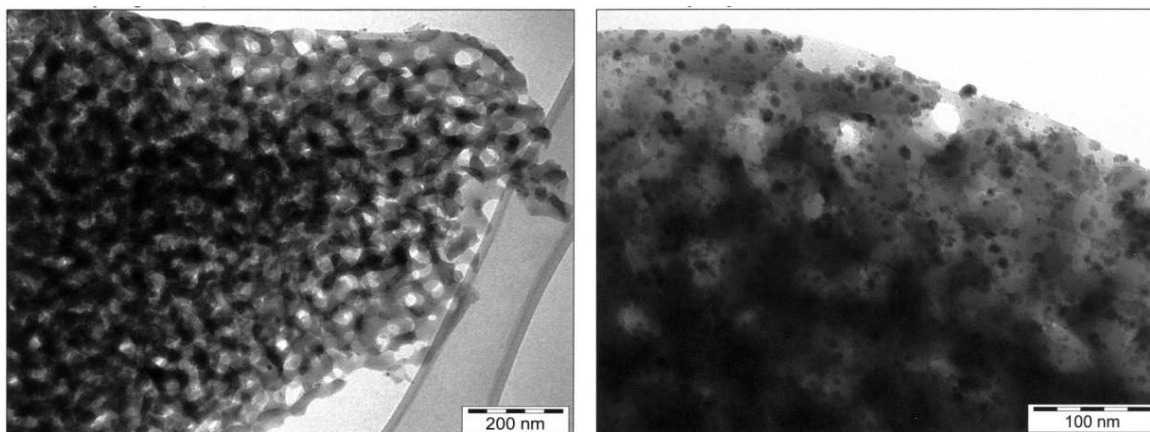


Abbildung 3.6: TEM-Aufnahmen des Katalysators Pd/TB (12.000fache Vergrößerung, Bild links; 50.000fache Vergrößerung, Bild rechts)

Da sich, wie schon gezeigt, die beiden porösen Gläser sehr ähnlich sind, können die Ergebnisse ähnlich ausgewertet und bewertet werden. Bei beiden Methoden handelt es sich um Arten von Elektronenmikroskopie, wobei sie sich in der Aufnahmeweise der entstehenden Bilder unterscheiden. Beide Aufnahmemethoden zeigen die erkennbare Porenstruktur des porösen Glases. Dabei stellen die hellen (im REM-Bild) bzw. die schwarzen Partikel (im TEM-Bild), die Palladiumcluster auf der Oberfläche der Katalysatoren dar. Aufgrund der Materialeigenschaften des eingesetzten Trägermaterials sind weiterführende Aussagen auf Basis dieser Messungen nicht möglich. Durch die hohe Porosität und die sphärische Form der Teilchen können keine Aussagen zur Pd-Dispersion an der Oberfläche gemacht werden. Dagegen ist deutlich zu erkennen, dass keine vollständige Bedeckung der Oberfläche vorliegt. Vielmehr scheinen einzelne Palladiumcluster mit einer Größe von 5-50 nm vorzuliegen. Die Berechnung zur Oberflächenbedeckung bei monomolekularen Schichten findet sich in Anhang A.2. Die erhaltenen theoretischen Schichtdicken des Pd liegen im Bereich von $0,08 \text{ \AA}$ für die Systeme Pd/TB bzw. Pd/TP. Da der kovalente Radius von einem Pd-Atom $1,31 \text{ \AA}$ beträgt und dies wesentlich größer ist als die theoretisch berechnete Schichtdicke, ist eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche nicht möglich.

Mit Hilfe von EDX-Analysen, welche zusammen mit den REM-Aufnahmen erfolgen, kann die vom Hersteller angegebene Reinheit des Trägers überprüft werden. Das EDX-Spektrum vom unbeschichteten Glasträger TP bestätigt eine hohe Reinheit (Abbildung 3.7). Nur ein kleiner Anteil von Fremdelementen (Al, Na) wird gefunden, welcher vom Herstellungsprozess herrührt.

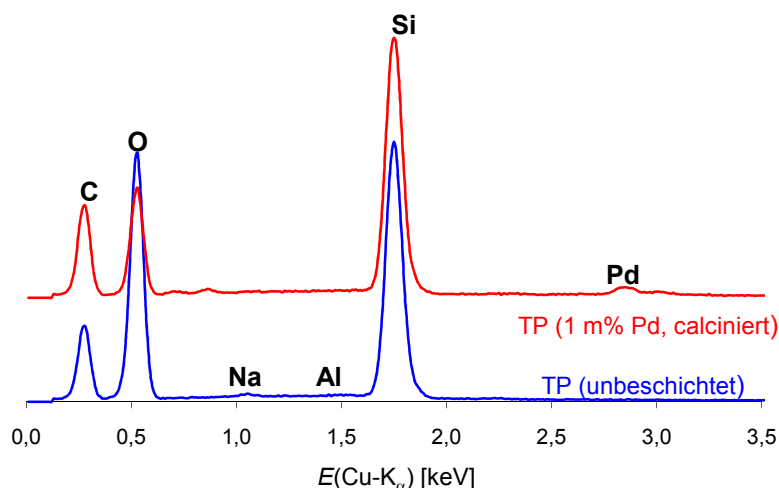


Abbildung 3.7: EDX-Spektrum vom unbehandeltem porösen Glas (TP) und mit 1m % Pd beschichtetem Katalysator

e) XPS-Messungen

Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu bestimmen, wird die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie - XPS (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) verwendet. Es wurde erkannt, dass eine hohe Reinheit des Trägers mit einer kontinuierlichen Zusammensetzung gegeben ist, was die Resultate der EDX-Messungen bestätigt. Die Träger TRISOPOR[®] bzw. TRISOPERL[®] bestehen fast vollständig aus SiO₂. Verunreinigungen anderer Elemente, wie z.B. Natrium oder Bor aus dem Herstellungsprozess, konnten auf der Oberfläche der Katalysatoren nicht detektiert werden. Mittels XPS konnten ebenfalls die verschiedenen Oxidationszustände der Metalle auf dem hergestellten Katalysator ermittelt werden. Der Vergleich und die Auswertung der Oxidationszustände erfolgt über einen Vergleich der Katalysatoren vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Unterschiede in den Bindungsenergien E_B nur sehr gering sind.

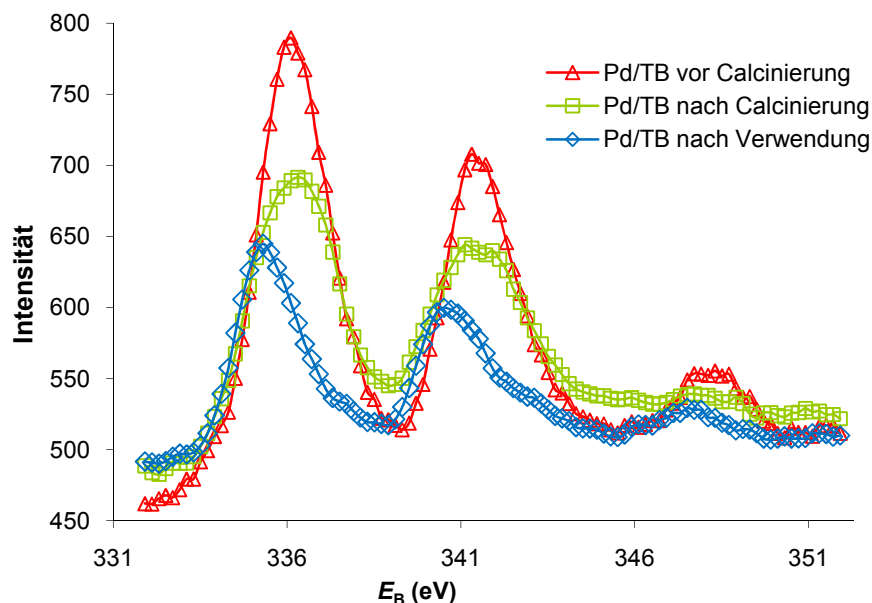
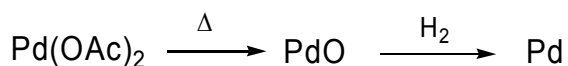


Abbildung 3.8: XPS-Spektrum von Pd/TB vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung (15 mmol **1**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm}).

Im XPS-Spektrum von Pd/TB (Abbildung 3.8) treten zwei Peaks im Bereich von 335-345 eV auf, was charakteristisch für Palladium ist [81]. Die Peak-Maxima liegen bei 336,1 eV (Pd 3d_{5/2}) und 341,3 eV (Pd 3d_{3/2}) vor und nach der Calcinierung, was bedeutet, dass die gleiche Oxidationsstufe vorliegt. Es handelt sich dabei um Pd(+2). Nach der Hydrierung hat sich die Oxidationsstufe geändert, was an einer Verschiebung der Peaks nach 335,3 eV (Pd 3d_{5/2}) bzw. 340 eV (Pd 3d_{3/2}) zu erkennen ist.



Da die Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien E_B stattfindet, kann man auf die Bildung von Pd(0) schlussfolgern [6,82,83]. Das zeigt, dass sich das aktive Pd(0) erst zu Beginn der Hydrierung durch eine Reduktion von Pd(+2) bildet. Diese Reduktion wird durch den Wasserstoff hervorgerufen.

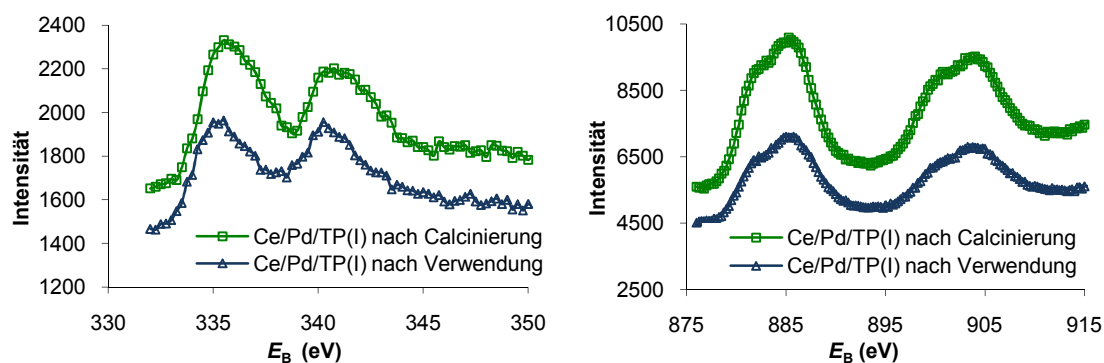


Abbildung 3.9: XPS-Spektren von Ce/Pd/TP(I) von **Pd** (links) und **Ce** (rechts) nach der Calcinierung und nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung (15 mmol **1**, 0,4 g Ce/Pd/TP(I), 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

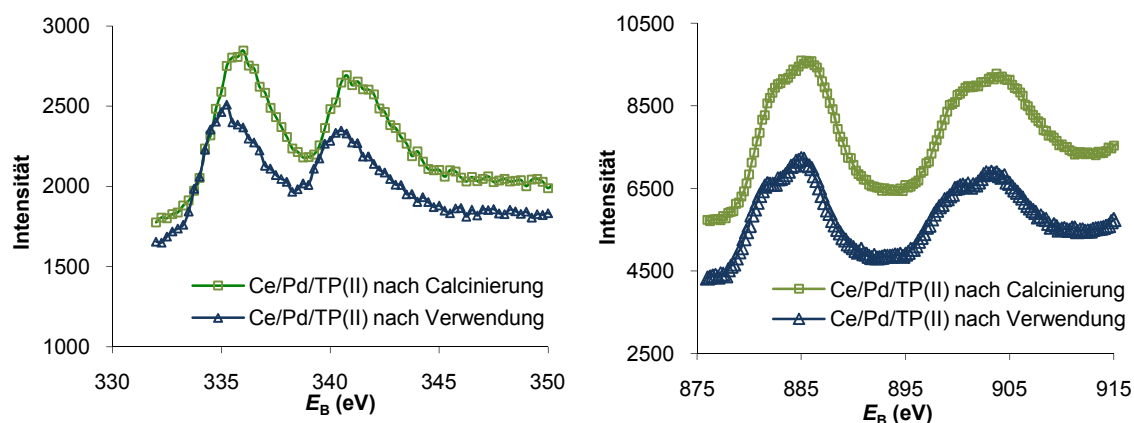


Abbildung 3.10: XPS-Spektren von Ce/Pd/TP(II) von **Pd** (links) und **Ce** (rechts) nach der Calcinierung und nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung (15 mmol **1**, 0,4 g Ce/Pd/TP(II), 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die XPS-Spektren der Katalysatoren Ce/Pd/TP(I) (Abbildung 3.9) und Ce/Pd/TP(II) (Abbildung 3.10) weisen für das jeweilige Metall (Pd oder Ce) Übereinstimmungen auf. Beide Katalysatoren unterscheiden sich lediglich im Herstellungsprozess (Kapitel 5.3). Bei Ce/Pd/TP(I) werden beide Metallverbindungen gleichzeitig durch Nassimprägnierung aufgebracht. Im Gegensatz dazu wird bei Ce/Pd/TP(II) erst die Ce-Komponente durch Imprägnierung aufgebracht und nach einer Calcinierung die Pd-Verbindung. Wie für das System Pd/TB (Abbildung 3.8) treten zwei charakteristische Pd-Peaks im Bereich von 335-345 eV (Pd $3d_{5/2}$ und Pd $3d_{3/2}$) auf [6]. Nach Verwendung der Katalysatoren kommt es zu

einer Verschiebung der Maxima von E_B zu kleineren Werten, was auf einen Wechsel der Oxidationsstufe von Pd(+2) zu Pd(0) hindeutet [82]. Erst durch den Kontakt des Katalysators mit dem Reduktionsmittel Wasserstoff findet ein Wechsel der Oxidationsstufe statt. Bei einem Vergleich der Spektren des reinen Pd-Katalysators (Abbildung 3.8) mit den Ce-haltigen Pd-Katalysatoren wird deutlich, dass die Spektren gleich sind. Dies lässt erkennen, dass es keine kooperativen Wechselwirkungen mit Cer gibt. Für Cer werden charakteristische Peaks im Bereich 880-895 eV sowie 895-916 eV erwartet [84]. Es treten zwei Peaks mit Maxima bei 885,7 eV (Ce 3d_{5/2}) und 905,8 eV (Ce 3d_{3/2}) auf. Die Peaks zeigen keine Verschiebungen vor bzw. nach der Calcinierung. Die Peaks zeigen für Cer relativ breite Maxima, wobei beide Peaks Schultern aufweisen, was auf eine Überlagerung von Peaks spricht. Laut Literatur [85] treten für Cer zwei Oxidationsstufen (+3, +4) nebeneinander auf, welche die Peakform bestimmen. Eine Verschiebung der Bindungsenergien E_B für Cer vor und nach der Verwendung der Katalysatoren wird nicht gefunden. Die Oxidationsstufe +4 des Ce bedeutet, dass es zu Bindungen mit Oberflächen-sauerstoff auf dem Träger kommt. Die anderen Ce-Atome liegen im CeO₂-Verbund auf der Oberfläche vor.

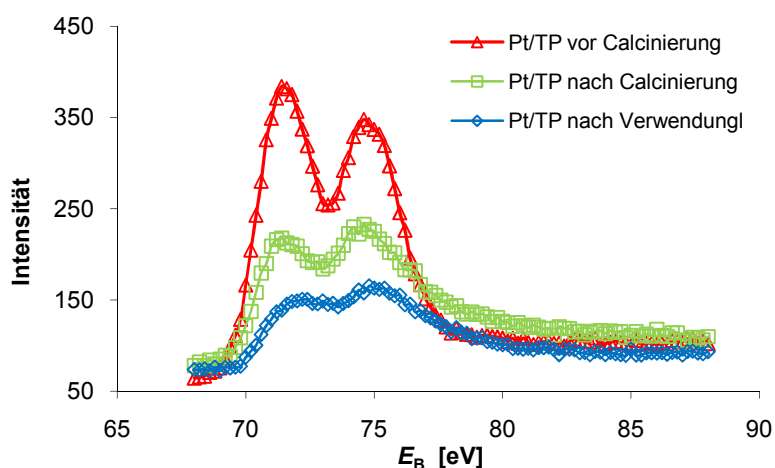
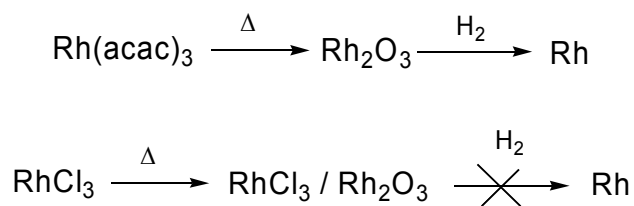


Abbildung 3.11: XPS-Spektrum von Pt/TP vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung (15 mmol **1**, 0,4 g Pt/TP, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm}).

In Abbildung 3.11 ist das XPS-Spektrum von Pt/TP vor der Calcinierung (2h, 300 °C), nach der Calcinierung und nach der Verwendung in der Hydrierung. Es finden sich zwei

für Pt charakteristische Peaks bei 71,8 eV (Pt 4f_{7/2}) und 75,2 eV (Pt 4f_{5/2}) [86,87]. Es tritt keine Verschiebung der Bindungsenergie E_B nach dem Calcinierungsprozess auf, das heißt, die Oxidationsstufe bleibt erhalten. Erst nach Verwendung des Katalysators tritt eine Verschiebung zu höheren E_B im XPS-Spektrum auf, was für eine teilweise Änderung der Oxidationsstufe spricht. Dabei muss angemerkt werden, dass beim Pt jede Oxidationsstufe hydrieraktiv ist, das heißt, dass der Reduzierungsschritt nicht entscheidend ist, um ein aktive Metallspezies zu erzeugen. Weiterhin wird hier eine geringere Intensität gefunden, was typisch für einen Verlust von Pt während der Reaktion ist [87].

Es wurden XPS-Spektren für Rh/TP und Rh-A/TP (Abbildung 3.12) aufgenommen, wobei sich die beiden Katalysatoren lediglich in der Rh-Verbindung, die zur Imprägnierung verwendet wurde, unterscheiden. Das System Rh/TP wurde mit RhCl₃, Rh-A/TP dagegen mit der Metallverbindung Rh(acac)₃ hergestellt. Die zwei charakteristischen Rh-Peaks liegen im Bereich von 305-320 eV. In beiden Spektren findet man zwei Peaks- bei 308 eV (Rh 3d_{5/2}) und 313 eV (Rh 3d_{3/2}). Diese Bindungsenergien (E_B) entsprechen der Oxidationsstufe +3 - Rh(III) [88]. Beide Peaks werden für Rh/TP und Rh-A/TP Katalysatoren vor und nach der Calcinierung gefunden, was bedeutet, dass kein Wechsel der Oxidationsstufe durch eine Calcinierung an Luft erreicht werden kann. Durch die Verwendung des Katalysators Rh-A/TP in Wasserstoffatmosphäre findet eine Verschiebung der Maxima der Peaks zu kleineren E_B (306 eV) statt, das heißt, dass hier ein Wechsel der Oxidationsstufen stattfindet. Durch den Wasserstoff wird die Oxidationsstufe +3 zu Rh(0) reduziert.



Dieser Wechsel der Oxidationsstufe tritt nicht für den Katalysator Rh/TP auf. Ein Grund dafür könnten Cl-Spuren auf der Oberfläche sein, die aus dem Herstellungsprozess mit der Metallverbindung RhCl₃ des Katalysators stammen (Kapitel 5.3).

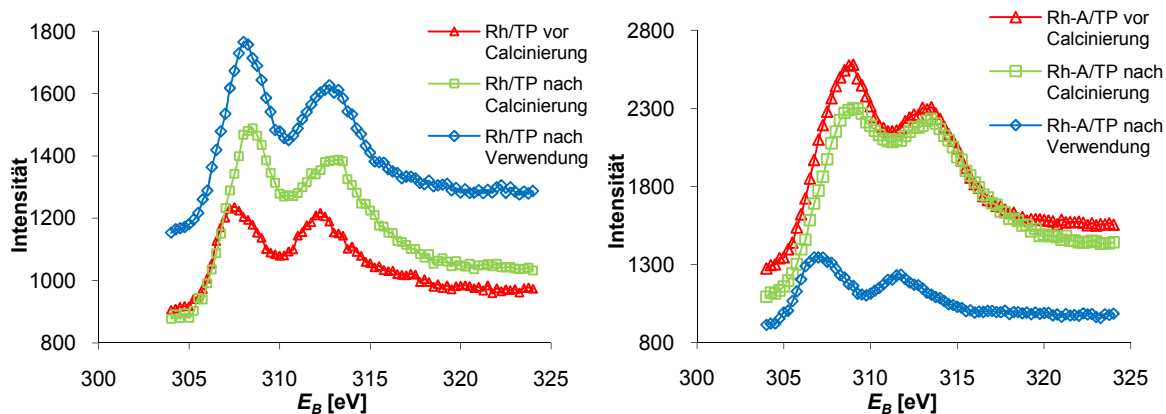


Abbildung 3.12: XPS-Spektren von Rh/TP und Rh-A/TP vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrierung (15 mmol **1**, 0,4 g Rh/TP bzw. Rh-A/TP, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm}).

3.1.2 Vergleich der Trägermaterialien TP, Si1 und Al1

In Kapitel 3.1 wurde bereits ein Vergleich verschiedener Katalysatoren bei der Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) beschrieben. Für einen exakteren Vergleich wurden drei Katalysatorsysteme (Kieselgel, Aluminiumoxid und poröses Glas) ausgewählt und vier verschiedene Edukte in der Flüssigphase hydriert. Mit dieser Auswahl können zwei standardmäßig eingesetzte Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren mit dem neuartigen System - poröses Glas - verglichen und bewertet werden. Es wurden die Systeme Pd/Si1, Pd/Al1 und Pd/TP verwendet. Sie besitzen Teilchendurchmesser im Bereich zwischen 100 und 200 μm (Tabelle 3.4). Ein signifikanter Unterschied findet sich in der vorhandenen spezifischen Oberfläche der verwendeten Träger.

Tabelle 3.4: Spezifische Parameter der Träger TP, Si1 und Al1

Träger	Bezeichnung	Teilchendurchmesser [μm]	Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
TRISOPERL [®]	TP	100-200	93,7
Kieselgel	Si1	105-200	500-600
Aluminiumoxid	Al1	110	50

Es wurden für die Hydrierung in der Flüssigphase die Edukte Benzalacetophenon (**1**), Verbenon (**3**), *N*-Benzylidenanilin (**15**) und 1*Z*,5*Z*-Cyclooctadien (**19**) verwendet. Die Auswahl zeigt ein breites Spektrum verschiedener Strukturen und macht eine Bewertung der Katalysatoren gegenüber diversen chemischen Strukturen möglich. Neben C-C-Doppelbindungen (**1**, **3**, **19**) in verschiedenen Anordnungen finden sich C-O-Doppelbindungen (**1**, **3**), C-N-Doppelbindungen und aromatische C-C-Doppelbindungen (**1**, **15**).

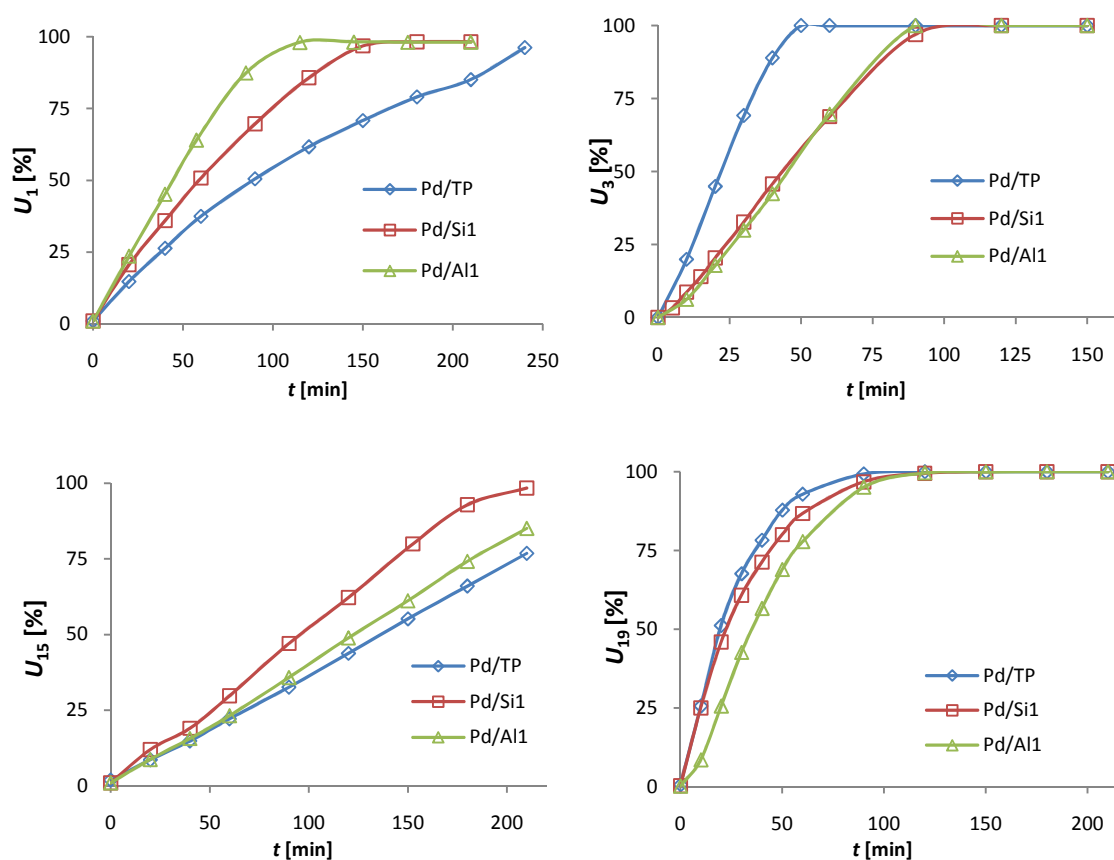
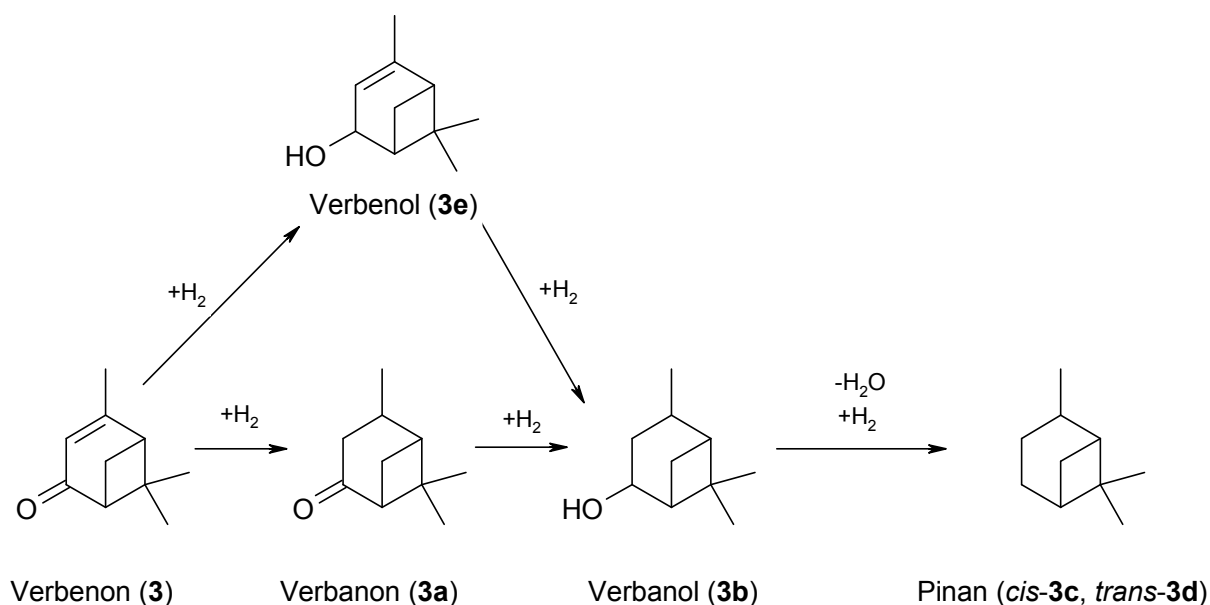


Abbildung 3.13: Vergleich der Umsätze von Benzalacetophenon (U_1), Verbenon (U_3), *N*-Benzylidenanilin (U_{15}) und 1*Z*,5*Z*-Cyclooctadien (U_{19}) für die drei Katalysatoren Pd/TP, Pd/Si1, Pd/Al1 (15 mmol Edukt, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

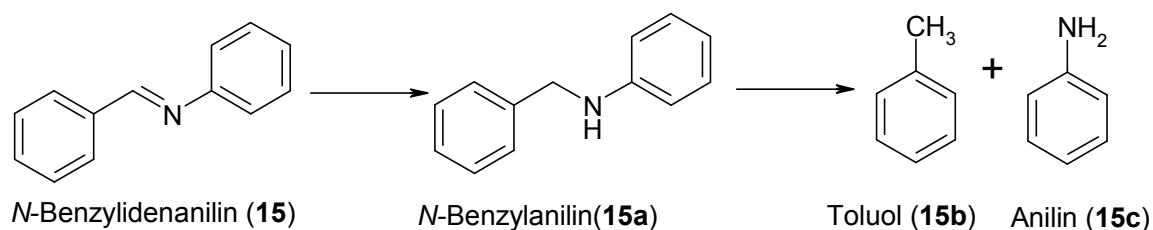
In Abbildung 3.13 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der vier Edukte mit den drei verwendeten Katalysatoren dargestellt, wobei sich gezeigt hat, dass die Geschwindigkeit der Hydrierung vom Substrat und vom Katalysator abhängt. Allgemein ist allen Hydrierungen gemeinsam, dass chemoselektiv die C-C-Doppelbindung (**1**, **3**, **19**) bzw. die C-N-Doppelbindung (**15**)

hydriert wird. Eine Reduktion der aromatischen Doppelbindungen bzw. der Carbonylgruppen kann nicht gefunden werden. Für die Substrate **3** und **19** findet sich ein quantitativer Umsatz schon nach 100 min. Eine Hydrierung der Verbindungen **1** und **15** dagegen benötigt größere Zeitfenster für akzeptable Umsätze. Bei einem genauen Blick auf die Substrate wird deutlich, dass nicht immer ein Katalysator die beste Aktivität zeigt, sondern Abweichungen auftreten. Der Katalysator Pd/Al1 benötigt im Vergleich mit Pd/TP trotz seiner geringeren spezifischen Oberfläche nur die Hälfte der Zeit um **1** quantitativ zu 1,3-Diphenylpropanon (**1a**) zu hydrieren (Schema 3.1). Umgekehrt ist es bei der Hydrierung von **3** (Schema 3.2), denn hier zeigt der Katalysator Pd/TP eine höhere Aktivität bei der Bildung des Produktes Verbanon (**3a**).



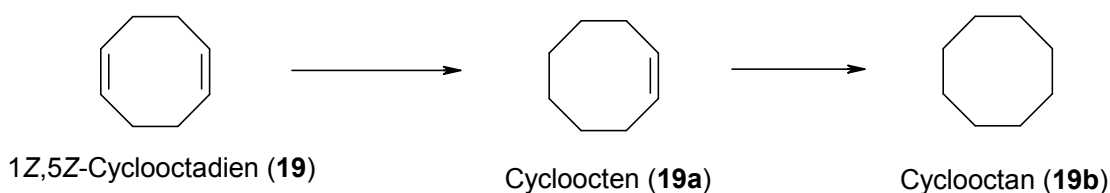
Schema 3.2: Hydrierung von Verbenon (**3**)

Eine Reduktion der C-N-Doppelbindung kann für alle Katalysatoren bei *N*-Benzylidenanilin (**15**) beobachtet werden (Schema 3.3). Der Katalysator Pd/Si1 weist die höchste Aktivität in der Hydrierung von **15** auf. Es erfolgt für alle Katalysatoren die Bildung von *N*-Benzylanilin (**15a**). Nach Ablauf der Reaktion (210 min) werden ca. 2% der Zersetzungsprodukte von **15a** – Toluol (**15b**) und Anilin (**15c**) – gefunden.



Schema 3.3: Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin (**15**)

Die Reduktion des vierten Substrates 1*Z*,5*Z*-Cyclooctadien (**19**, Schema 3.4) zu Cycloocten (**19a**) verläuft ähnlich für die drei Katalysatoren. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz nach ca. 100 min. Der Einfluss der Trägermaterialien auf die Hydrierung von **19** ist im Vergleich zur Reduktion von **1**, **3** und **15** am geringsten. Eine genauere Beschreibung des Reaktionsablaufes und der gebildeten Zwischenprodukte während der Reduktion, findet sich für alle vier Substrate (**1**, **3**, **15**, **19**) in Kapitel 3.3.



Schema 3.4: Hydrierung von 1*Z*,5*Z*-Cyclooctadien (**19**)

Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine allgemeine Aussage zur Aktivität von Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien nicht einfach möglich ist. Je nach Trägermaterial und Edukt findet man Variationen in der Aktivität des Katalysators und damit Unterschiede in der Geschwindigkeit der Hydrierung. Die Trägermaterialien haben im Gegenzug keinen Einfluss auf die Chemoselektivität der Hydrierung. Alle verwendeten Katalysatoren mit Palladium auf den Trägern Si1, Al1 oder TP zeigen eine Reduktion von C-C- und C-N-Doppelbindungen. Eine Hydrierung aromatischer C-C-Doppelbindungen oder der Carbonylgruppen wurde nicht beobachtet.

3.1.3 Parametervariation bei der Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**)

In den bisherigen Kapiteln wurden Pd-haltige Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien in der Hydrierung mit Benzalacetophenon (**1**) getestet. Nach ersten Versuchen mit Katalysatoren aus dem neuartigen Trägermaterial – poröses Glas – schließen sich nun Versuche mit verschiedenen Variationen der Modellreaktion an bzw. werden Änderungen am Katalysatorsystem vorgenommen. Die Änderungen der Parameter beziehen sich auf die Verwendung des Katalysatorsystems Pd/TB.

Folgende Variationen zu den bisher verwendeten Standardparametern wurden vorgenommen:

- Variation der Katalysatorbeladung am System Pd/TB
- Variation der Calcinierungszeit im Herstellungsprozess des Katalysators Pd/TB
- Recyclingversuche des Systems Pd/TB
- Variation des Lösungsmittels in der Modellreaktion

In den bisher durchgeführten Versuchen wurden alle Katalysatoren mit einer Beladung von 1 m% Pd verwendet. Eine Variation der Palladiummenge (Abbildung 3.14) soll zeigen, inwieweit sich eine Erhöhung bzw. Reduzierung der Beladung auf die Aktivität des Katalysators in der Hydrierung von **1** auswirkt.

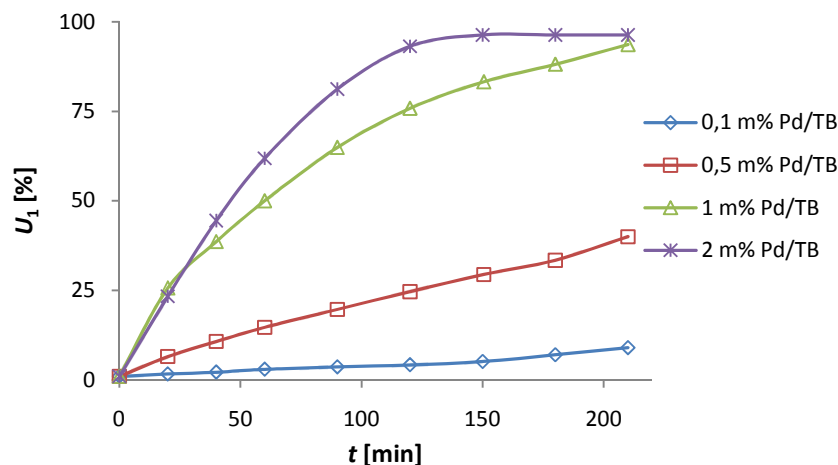


Abbildung 3.14: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit Pd/TB mit unterschiedlicher Pd-Beladung (15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Das Umsatz-Zeit-Diagramm zeigt, dass eine Verringerung der Pd-Menge zu einem Einbruch im Umsatz von **1** führt. Mit einer Reduzierung der Palladiummenge von 1 m% auf 0,5 m% Pd erfolgt eine Halbierung des Umsatzes. Eine Erhöhung der Pd-Menge auf 2 m% führt zu einem schnelleren quantitativen Umsatz von **1** (150 min), da mit einer höheren Beladung mehr katalytisch aktive Pd-Zentren auf der Oberfläche vorhanden sind, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Da aus umwelttechnischen und wirtschaftlichen Gründen geringe Katalysatorbeladungen das Ziel sind, wurden alle weiteren Reaktionen mit Systemen durchgeführt, die 1 m% Katalysatormetall enthalten.

Recycling der Katalysatoren ist ebenfalls wichtig für chemische Anwendungen. Dazu sollen die Katalysatoren mehrfach in der Hydrierung von **1** eingesetzt und die Umsätze verglichen werden. Um die Wiederverwendbarkeit des Katalysators zu testen, wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zum einen wurde nach dem ersten und zweiten Einsatz, der Katalysator Pd/TB von der Reaktionsmischung abgetrennt, erneut calciniert (2 h bei 300 °C, Kapitel 5.4.1) und dann der zurückgewonnene Katalysator in einer weiteren Hydrierung eingesetzt (Abbildung 3.15 rechts). Zum anderen wurde im zweiten Ansatz der Recyclingversuche der Katalysator zwischen den Einsätzen nur an der Luft getrocknet und dann zur Reduktion von **1** wieder verwendet (Abbildung 3.15 links).

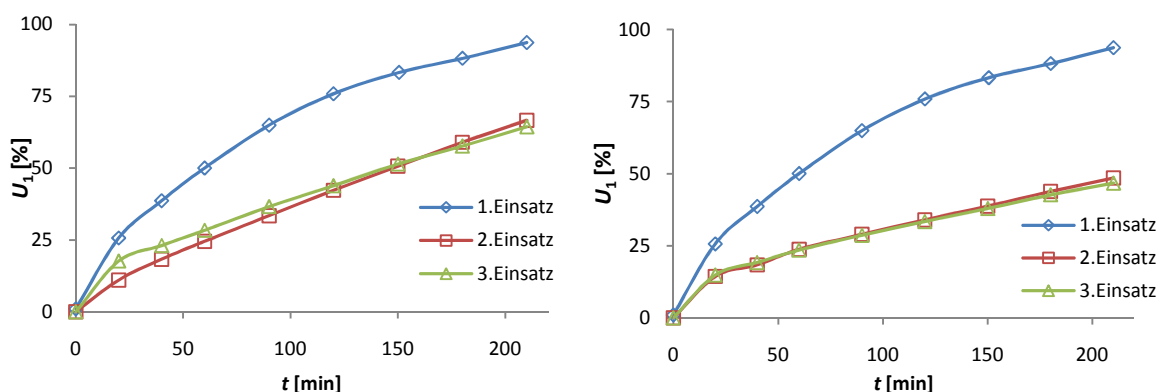


Abbildung 3.15: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit dem Katalysator Pd/TB ohne (links) bzw. mit Calcinierung (rechts) des Katalysators zwischen den Einsätzen (15 mmol **1**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

In beiden Ansätzen zeigt sich für die erste Verwendung des Katalysators (1. Einsatz, Abbildung 3.15) ein annähernd quantitativer Umsatz von **1** zu **1a** (Schema 3.1) nach 210 min. Wird nun der Katalysator Pd/TB an Luft getrocknet und erneut verwendet, bemerkt man eine Verringerung des Umsatzes von **1** auf 65% im gleichen Zeitintervall. Wiederholt man diesen Schritt und setzt das System ein drittes Mal ein, ist keine Verschlechterung zu beobachten. Ein Grund für die verminderte katalytische Aktivität könnten organische Verbindungen aus der Reaktion sein, welche sich auf der Oberfläche festgesetzt haben. Um dieses Problem zu beheben, wurde im zweiten Ansatz der Katalysator nach jeder Anwendung calciniert um organische Verbindungen, welche sich auf der Oberfläche abgelagert haben können, zu entfernen. Es zeigt sich sehr deutlich, dass sich diese erneute Calcinierung negativ auswirkt. Im zweiten bzw. dritten Einsatz können von **1** nur Umsätze $< 50\%$ gefunden werden.

Die mehrfache Calcinierung des Katalysators führt, augenscheinlich zu einer Verminderung der katalytischen Oberfläche durch ein Zusammensintern der Poren. Diese Tatsache wurde bereits in Kapitel 3.1.1 besprochen, da die BET-Analysen (Tabelle 3.3) eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche des Katalysators bei einer Erhöhung der Calcinierungstemperatur zeigen. Dieser Sachverhalt wird in folgender Versuchsreihe ebenfalls überprüft. Dazu wurden im Rahmen des Herstellungsprozesses die Calcinierungszeiten des Katalysatorprecursors variiert. Es erfolgte eine Steigerung der Standardcalcinierungszeit (2 h) auf 4 bzw. 6 h (Abbildung 3.16). Dabei zeigte sich keine Veränderung bei einer Erhöhung der Zeit auf 4 h. Beide Reaktionen zeigen nach 210 min

einen quantitativen Umsatz von **1** zu **1a**. Zu einer Verringerung des Umsatzes von **1** kommt es bei einer Calcinierungszeit von 6 h, da es hier zu einer Verringerung der katalytischen Oberfläche auf Grund von Sinterprozessen kommt. Allerdings fällt diese Verringerung des Umsatzes weniger stark ins Gewicht als im Falle der Calcinierung im Rahmen der Recyclingversuche (Abbildung 3.15).

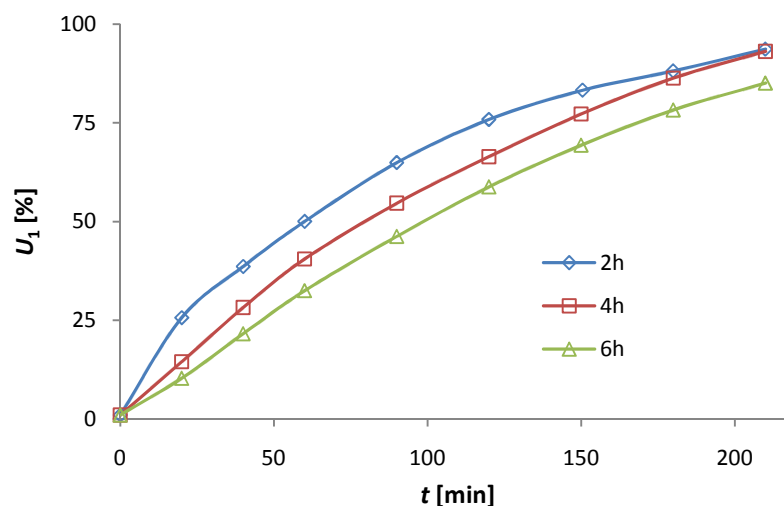


Abbildung 3.16: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) mit bei unterschiedlichen Calcinierungszeiten hergestelltem Pd/TB (15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Eine letzte Variation im Rahmen der Flüssigphasenhydrierung von Benzalacetophenon (**1**, Schema 3.1) mit Pd/TB beschäftigt sich mit einer Variation des Lösungsmittels, in dem die Hydrierung stattfindet. Das Lösungsmittel als Medium hat bei der heterogenen Katalyse mehrere Aufgaben. Zum einen hat es verschiedene Transportfunktionen. Es müssen für den Reaktionsprozess im Sinne eines Stofftransportes (innere und äußere Diffusion) Edukte und Wasserstoff zum Katalysator hin und Produkte weg transportiert werden. Weiterhin muss ein Wärmetransport zwischen Lösungsmittel und reaktivem Zentrum gegeben sein. Es müssen Edukte und Produkte solvatisiert und an der Grenzfläche Wasserstoff absorbiert werden.

Zum Vergleich der Lösungsmittel wurde das Katalysatorsystem unter gleichen Bedingungen getestet, das heißt, es wurden eine analoge Versuchsdurchführung sowie konstante Werte für Temperatur und Druck (RT; p_{atm}) eingehalten, so dass sich die

Unterschiede im Reaktionsverlauf allein auf das Lösungsmittel zurückführen lassen. In die Betrachtung wurden die Lösungsmittel Ethylacetat, Aceton, die Alkohole Ethanol, Methanol und Isopropanol sowie Dioxan und Chloroform einbezogen (Abbildung 3.17).

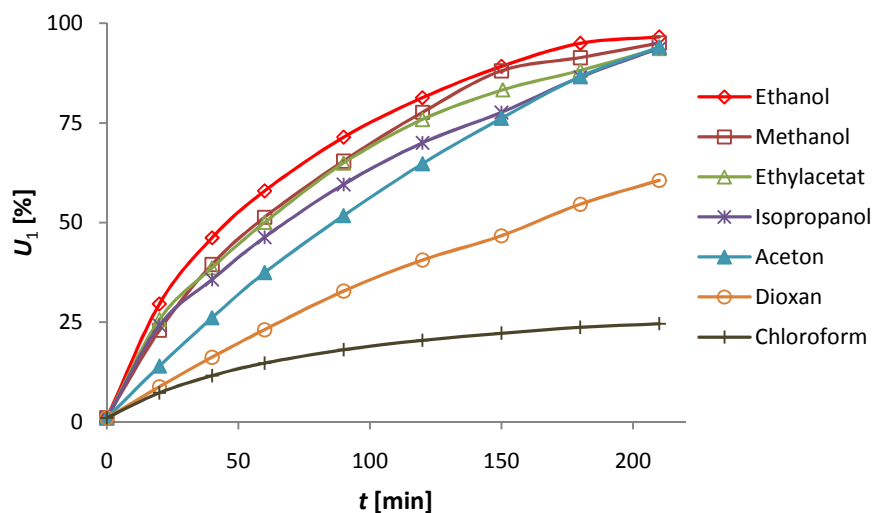


Abbildung 3.17: Umsatz von Benzalacetophenon (U_1) am System Pd/TB mit verschiedenen Lösungsmitteln (15 mmol **1**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml Lösungsmittel, RT, p_{atm})

Tabelle 3.5: Geschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) und Umsätze (U_1) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) in verschiedenen Lösungsmitteln (15 mmol **1**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml Lösungsmittel, RT, p_{atm})

Lösungsmittel	k_1	k_2	t [min] für U_1 bei		
	[ml H ₂ min ⁻¹]	[min ⁻¹]	25%	50%	75%
Chloroform	1,076	0,0046	210	--	--
Dioxan	2,017	-- ^a	65	165	--
Aceton	2,092	0,0043	40	90	150
Ethylacetat	3,014	0,0023	20	60	120
Isopropanol	3,113	0,0042	20	70	150
Methanol	3,945	0,0028	25	60	120
Ethanol	4,236	0,0032	15	50	105

^a Da sich der Kurvenverlauf über gesamten Bereich linear verhält (mit zwei verschiedenen Anstiegen), liegt auch im gewählten Bereich von k_2 eine Geschwindigkeit pseudo-nullter Ordnung vor, das bedeutet, $k_2 = 1,243 \text{ ml H}_2 \text{ min}^{-1}$.

Die Umsätze von **1** mit den Lösungsmitteln Aceton, Ethylacetat, Isopropanol, Methanol und Ethanol sind quantitativ nach 210 min. Die Polarität und Hydrophilie der Lösungsmittel steigt vom Aceton bis zum Ethanol an (Tabelle 3.5). Diese Effekte bewirken eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, was an einer Erhöhung von k_1 zu erkennen ist. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 erfolgt unter der Annahme einer Reaktion pseudo-nullter Ordnung, die Bestimmung von k_2 unter der Annahme pseudo-erster Ordnung (Kapitel 6.1). Der Grund dafür ist, dass polare Medien eine gute Wasserstoffaufnahme-fähigkeit besitzen und ein schnellerer Transport des molekularen Wasserstoffs zu den aktiven Zentren stattfindet. Folglich bedeutet das, je höher k_1 ist, umso kleiner ist die Stofftransportlimitierung im Lösungsmittel. Eine schlechtere Wasserstoffaufnahme zeigen Dioxan und Chloroform (beide unpolar), wobei sich dies direkt auf die Hydrierung von **1** auswirkt und zu einer Verringerung des Umsatzes führt. Das heißt wiederum, dass man in der gewählten Zeit von 210 min keine quantitativen Umsätze von **1** findet. Für diese zwei Lösungsmittel ist k_1 geringer als für die polaren Lösungsmittel. Beispielhaft bedeutet das, dass Ethanol nach 30 min den gleichen Umsatz wie Chloroform nach 210 min zeigt. Des Weiteren spielt die Reinheit bei einigen Lösungsmitteln eine wichtige Rolle. Werden im Falle der Lösungsmittel Dioxan, Chloroform und Aceton Chargen mit einer Reinheit > 99,8% verwendet, ist eine Hydrierung von **1** feststellbar. In Lösungsmittelchargen geringerer Reinheit (< 97%) scheinen Verunreinigungen enthalten zu sein, welche die Wasserstoffübertragung behindern bzw. den Katalysator auf der Oberfläche vergiften. Die chemoselektive Hydrierung der C-C-Doppelbindung in **1** mit dem Katalysator Pd/TB wird durch die Änderung des Lösungsmittels nicht beeinflusst.

Die Wahl des Lösungsmittels scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den erhaltenen Umsatz des Eduktes zu haben. Dabei ist wichtig, dass die Lösungsmittel eine gute Wasserstoffaufnahme besitzen, um eine optimale Hydrierung zu erzielen.

3.2 Hydrierung verschiedener Verbindungen mit Pd/TB

Im Rahmen der Arbeiten mit den neuartigen Katalysatoren auf Basis poröser Gläser wurden verschiedene Edukte getestet. Es wurden zahlreiche Hydrierungen in der Flüssigphase mittels molekularem Wasserstoff in der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Schüttelapparatur durchgeführt. Dabei wurde eine breite Palette unterschiedlicher Substrate eingesetzt, um ein breit gefächertes Anwendungsgebiet der neuen Katalysatoren zu eröffnen (Schema 1.1).

Der Katalysator Pd/TB wurde zur Hydrierung zahlreicher Substrate verwendet, um die Selektivität und Aktivität des Katalysatorsystems zu testen. Anzumerken ist, dass zahlreiche Verbindungen aus dem Bereich der Monoterpene stammen (**4-14**), da bei diesen Substraten interessante Produktselektivitäten sowie Zwischenprodukte bzw. Reaktionswege zu erwarten sind. Des Weiteren wurden Edukte mit C-C-Dreifach- sowie C-N- oder N-N-Doppelbindungen gewählt, um die Selektivität des Hydrierkatalysators zu überprüfen. Zur besseren Übersicht wurden die Edukte in verschiedene Gruppen (Kapitel 3.2.1 bis 3.2.4) unterteilt, was eine bessere Vergleichbarkeit von Ergebnissen ermöglicht. Folgende Unterteilung der verwendeten Substrate wurde gewählt:

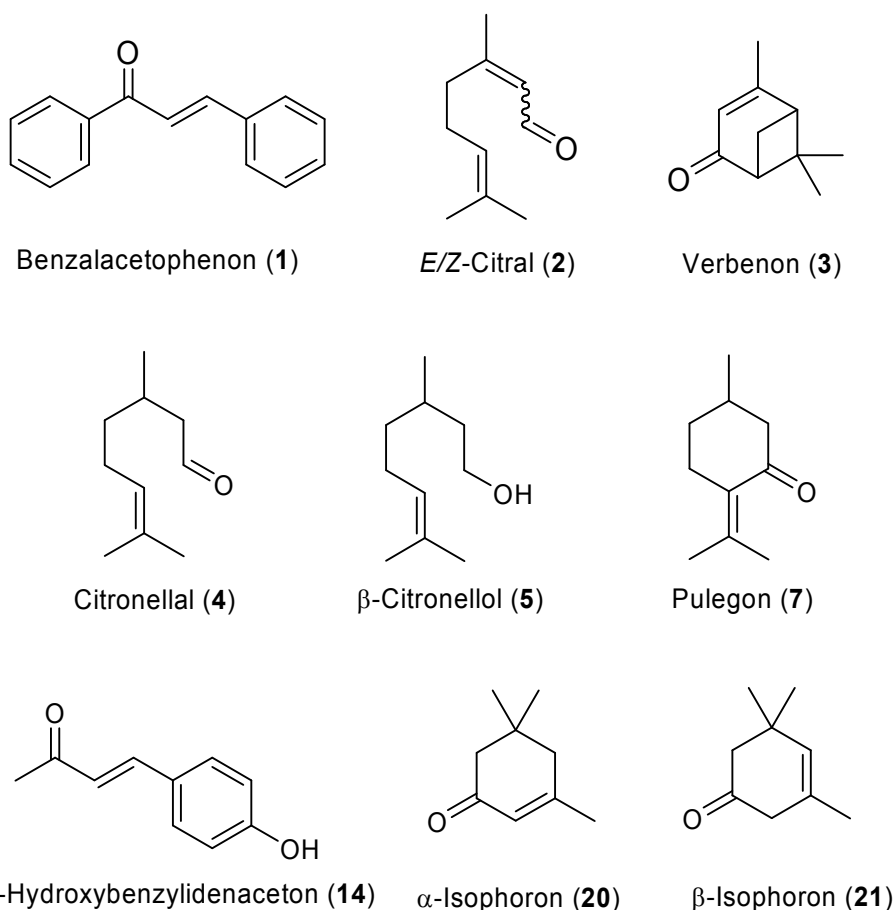
- α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (Kapitel 3.2.1)
- Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen (Kapitel 3.2.2)
- Verbindungen mit C-C-Dreifachbindungen (Kapitel 3.2.3)
- Verbindungen mit X-N-Mehrfachbindungen (Kapitel 3.2.4)

Teilweise kommt es bei der Aufteilung der Substrate auf die verschiedenen Kapitel zu Überschneidungen aufgrund ähnlicher chemischer Struktur. Darauf wird innerhalb der Kapitel gesondert hingewiesen.

3.2.1 Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

Bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen befindet sich die Carbonylgruppe im Molekül in Konjugation zu einer C-C-Doppelbindung. Es wurden zahlreiche Verbindungen aus dieser Substanzklasse verwendet und in der Flüssigphase mit dem Katalysator Pd/TB hydriert. Eingesetzt wurden Benzalacetophenon (**1**, Modellsubstrat),

Citral (**2**), Verbenon (**3**), Pulegon (**7**), 4-Hydroxybenzylidenacetone (**14**), α -(**20**) und β -Isophoron (**21**). Des Weiteren werden die acyclischen Monoterpenoide Citronellal (**4**) und β -Citronellol (**5**) in diesem Kapitel besprochen, da sie Zwischenstufen bei der Hydrierung von **2** darstellen und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wichtig sind.

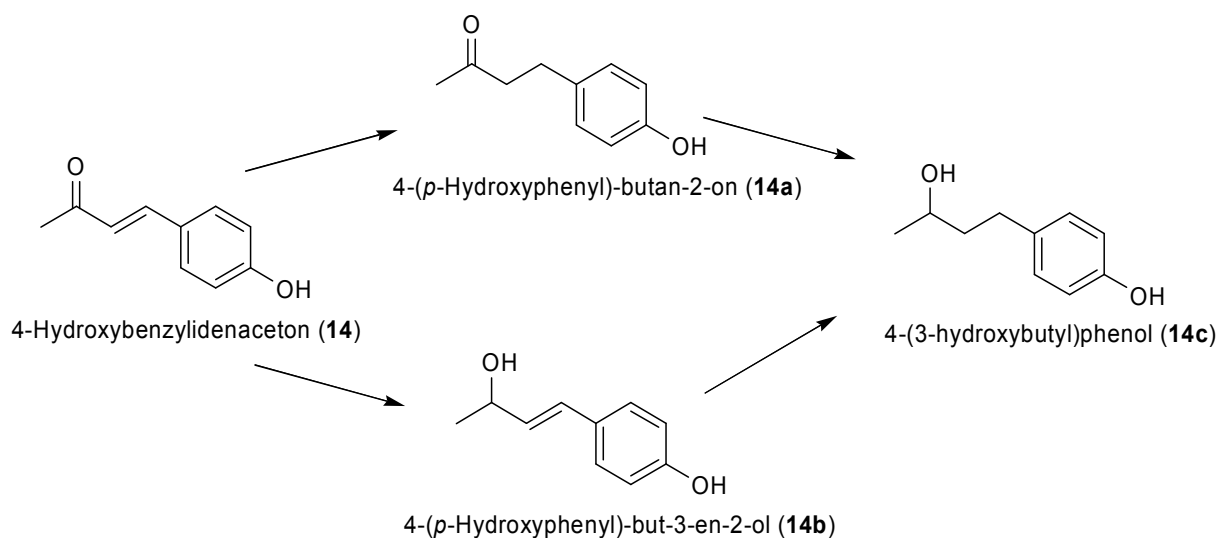


Schema 3.5: Verwendete α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

a) Benzalacetophenon und 4-Hydroxybenzylidenacetone

Die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) in Ethylacetat (RT, p_{atm}) wurde im Rahmen der Arbeit als Modellreaktion gewählt, da zahlreiche Funktionalitäten in einem Molekül vereint sind. Es existiert zum einen eine Carbonylgruppe (C=O) und zum anderen eine aliphatische sowie aromatische C-C-Doppelbindung (Schema 3.1). Das Substrat 4-Hydroxybenzylidenacetone (**14**) weist ähnliche Funktionalitäten wie **1** auf und sollte daher ein ähnliches Verhalten bezüglich der Reaktion mit Wasserstoff aufweisen. In diesem

Molekül ist eine der Phenylgruppen durch eine CH₃-Gruppe ersetzt (Schema 3.6). Diese Verbindung spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Duftstoffen. Das hydrierte Produkt (**14a**) findet als „raspberry ketone“ (Himbeerduftstoff) Einsatz.



Schema 3.6: Hydrierungsprodukte von 4-Hydroxybenzylidenacetone (**14**)

Einige Ergebnisse aus der Hydrierung von **1** mit verschiedenen Pd-haltigen Katalysatoren wurden bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben. Da in dieser Verbindung nur der Umsatz des Substrates betrachtet wurde, folgen im Weiteren Reaktionsverläufe und Auswertungen auch zu erzielten Ausbeuten der Produkte.

Aufgrund der ähnlichen Struktur der Verbindungen **1** und **14** können die erhaltenen Ergebnisse der Hydrierung mit Pd/TB gut verglichen werden (Abbildung 3.18). Beiden Reaktionen ist gemein, dass eine Hydrierung der Carbonylgruppe nicht festgestellt wurde und Pd/TB chemoselektiv die konjugierte C-C-Doppelbindung hydriert. Des Weiteren findet keine Reduktion der aromatischen C-C-Doppelbindungen statt, da Palladium bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) nicht die katalytische Aktivität besitzt, aromatische Doppelbindungen zu hydrieren.

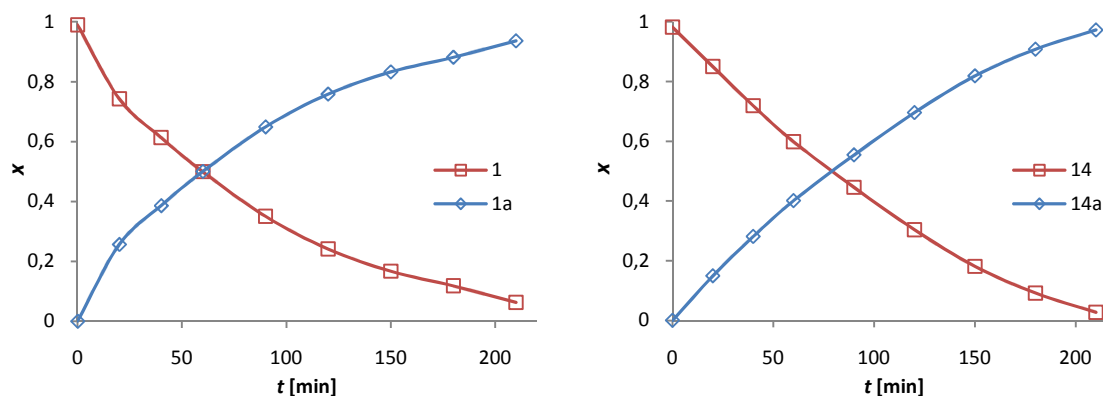


Abbildung 3.18: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) bzw. 4-Hydroxybenzylidenacetone (**14**, 15 mmol **1** bzw. **14**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Es erfolgt eine kontinuierliche Reduktion der konjugierten C-C-Doppelbindungen in den Substraten **1** bzw. **14** und es entstehen die Produkte 1,3-Diphenylpropanon (**1a**) bzw. 4-(*p*-Hydroxyphenyl)-butan-2-on (**14a**). Die Hydrierung von **1** läuft zu Beginn schneller ($U = 50\%$ nach 60 min) als der Umsatz von **14** ($U = 50\%$ nach 80 min). Für beide Substrate ist jedoch nach 210 min eine quantitative Umsetzung festzustellen. Für eine Hydrierung mit dem Metall Pd (Katalysator Pd/TB) findet sich ausschließlich eine Reduktion der C-C-Doppelbindung. Der entsprechende Alkohol kann nicht nachgewiesen werden. Der Ablauf der Hydrierung entspricht dem Reaktionspfad 2 (Kapitel 2.3.3, Tabelle 2.8) und kann somit mit bestehender Literatur verglichen werden. Durch Verwendung von größeren Substituenten an der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung [45] oder durch Verwendung anderer aktiver Metalle wie Pt, Rh oder Ru [48] kann die Selektivität auf die Hydrierung der Carbonylbindung gelenkt werden. Des Weiteren können Effekte des Trägermaterials sowie der Einsatz von Katalysatorgiften die Selektivität der Reduktion beeinflussen.

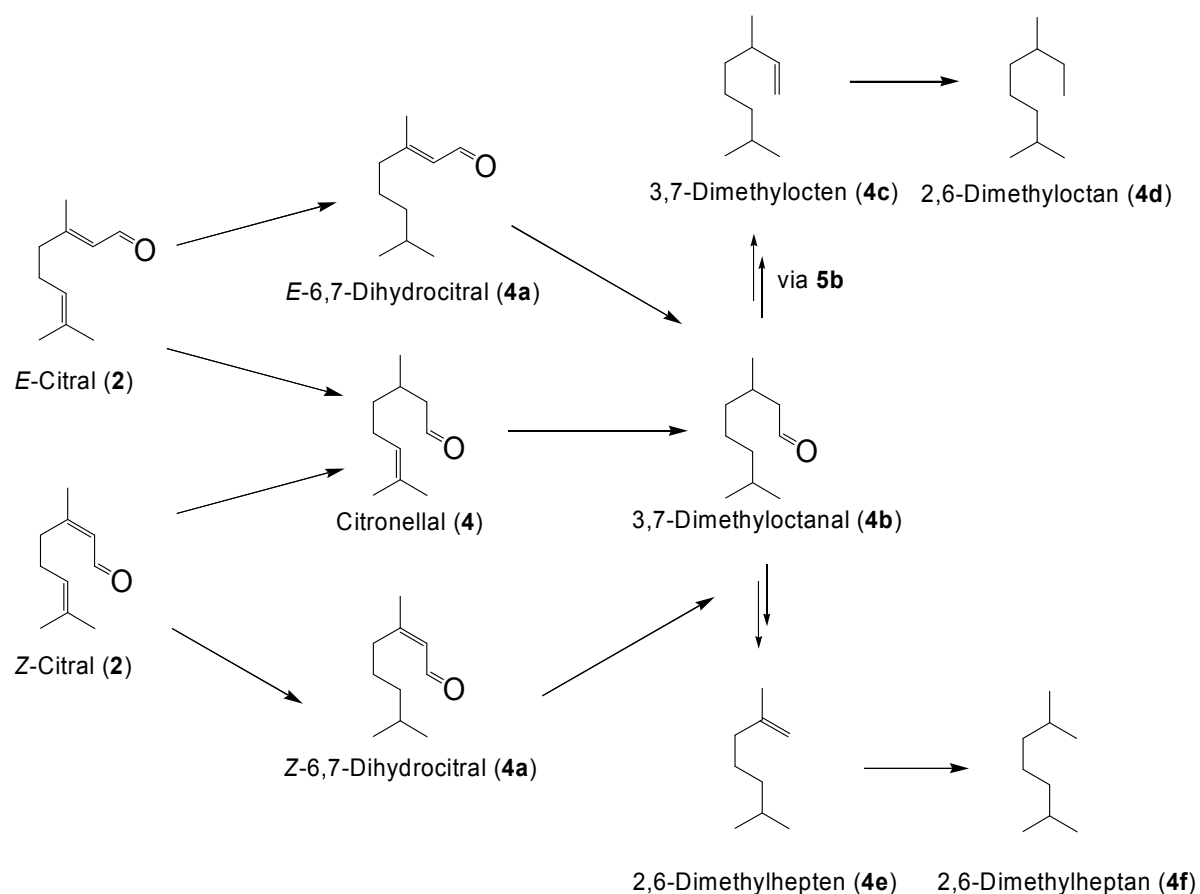
b) Citral, Citronellal und β -Citronellol

Einen wichtigen Teil der Flüssigphasenhydrierungen stellen die Reduktionen von Terpenen dar. Dabei steht der acyclische Monoterpenaldehyd *E/Z*-Citral (**2**) und die bei dessen Hydrierung gebildeten Zwischenverbindungen Citronellal (**4**) und β -Citronellol (**5**) im Mittelpunkt der Untersuchungen. Bei **4** und **5** handelt es sich nicht um α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, doch werden sie im Rahmen dieses Kapitels besprochen, da sie vor allem der Aufklärung von Isomeren und Zwischenprodukten dienen, die während der Hydrierung von **2** entstehen.

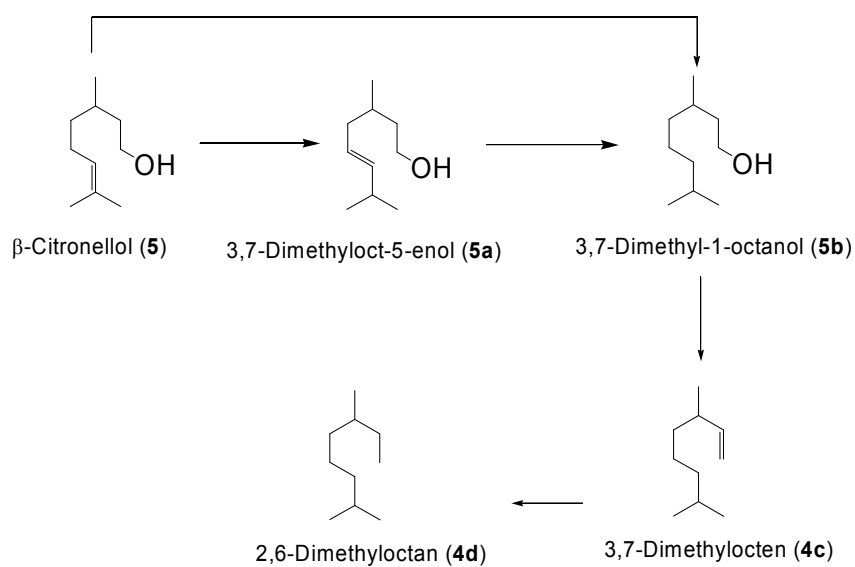
Der ungesättigte Aldehyd **4** ist eine industriell wichtige Verbindung zur Herstellung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Produkten [38,89]. Die Hydrierung von (**2**) liefert wichtige Zwischenstufen für Aroma- und Duftstoffe [90]. Interessant für die Hydrierung sind diese Verbindungen, da sie als α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen drei funktionelle Molekülbausteine aufweisen: 1. Carbonylgruppe, 2. konjugierte C-C-Doppelbindung und 3. isolierte C-C-Doppelbindung.

Die Hydrierung von **2** ist eine oft gewählte Modellreaktion, da man den Einfluss von Metall, Trägermaterial und Lösungsmittel auf die Selektivität der Hydrierung sowie die Produktausbeuten bzw. -verteilungen untersuchen kann. In Schema 3.7 ist ein Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von **2** dargestellt. Diesem Schema kann man ebenfalls den Verlauf der Hydrierung von **4** entnehmen. Wenn es zur Hydrierung der Carbonylgruppe kommt, können im Rahmen der Hydrierung von **2** eine Vielzahl weiterer Verbindungen entstehen. Dies kann durch verschiedene Metallkomponenten sowie eine Erhöhung von Temperatur und Druck erreicht werden. Das sich daraus ergebende komplexe Reaktionsnetzwerk findet sich in Anhang A.4 [91].

Die Untersuchungen zeigten schon zu Beginn, dass eine Hydrierung der Carbonylgruppe mit dem System Pd/TB unter den gewählten Reaktionsbedingungen (RT, p_{atm}) nicht stattfindet, daher wird das Reaktionsnetzwerk vereinfacht dargestellt (Schema 3.7). Da bei der Hydrierung von **2** weder **5** noch seine Folgeprodukte entstehen, wird das Schema zur Hydrierung von **5** aus Gründen der besseren Übersicht separat dargestellt (Schema 3.8)



Schema 3.7: Hydrierung von E/Z -Citral (**2**)



Schema 3.8: Hydrierung von β -Citronellol (**5**)

Zu Beginn soll die Hydrierung der Verbindungen Citronellal (**4**) und β -Citronellol (**5**) betrachtet werden (Abbildung 3.19). Diese Experimente dienen als Voruntersuchungen zu den folgenden Hydrierungen aus dem Bereich dieser Klasse von ungesättigten Monoterpenoiden. Beide Terpenoide weisen eine C-C-Doppelbindung auf. Zusätzlich besitzt **4** eine Carbonylgruppe und **5** an gleicher Stelle eine OH-Gruppe im Molekül.

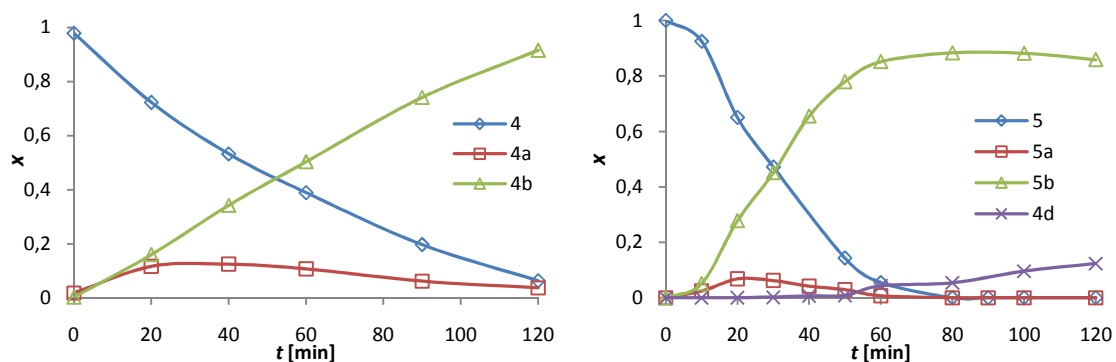


Abbildung 3.19: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Citronellal (**4**) und β -Citronellol (**5**; 15 mmol Edukt, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

In beiden Fällen wird eine Reduktion der C-C-Doppelbindung beobachtet. Dabei zeigen die Kurven des Molenbruchs (x), dass die Geschwindigkeit der Hydrierung von **5** wesentlich höher ist als bei **4**. Für einen quantitativen Umsatz von **5** (60 min) wird nur die Hälfte der Zeit benötigt, die für eine vollständige Reduktion im Falle von **4** notwendig ist (120 min). Neben der Hydrierung findet eine Isomerisierung der Substrate statt. Man findet eine Verschiebung der Doppelbindung im Molekül und erhält so verschiedene Isomere der Ausgangsverbindungen (Abbildung 3.19, **4a** bzw. **5a**). Bei der Reduktion von **4** wird ein größerer Anteil an Isomeren gebildet, da die Geschwindigkeit der Hydrierung geringer ist. Im Verlauf der Reaktion kommt es zu einer Abspaltung von Wasser aus Verbindung **5** bzw. des entsprechend hydrierten Produktes **5b**, was durch die vorhandene OH-Gruppe ermöglicht wird. Über die Verbindung 3,7-Dimethylocten (**4c**, oder Isomere dieser; Schema 3.6) kommt es zur Bildung von 2,6-Dimethyloctan (**4d**). Bei der Hydrierung von **4** ist dieses Spaltungsprodukt nicht zu finden, da die Carbonylgruppe unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht aktiviert und somit nicht zur OH-Gruppe reduziert werden kann.

Durch diese ersten Versuche können bereits erlangte Ergebnisse auf den Reaktionsverlauf der Hydrierung von Citral (**2**) übertragen werden. Da **4** als Zwischenprodukt bei der Reduktion von **2** entsteht, können die Reduktionsverläufe mit der direkten Hydrierung von **4** verglichen werden (Abbildung 3.20). Im Rahmen der Arbeiten wurde eine kommerziell erhältliche Mischung aus *E*- und *Z*-Citral (**2**) verwendet. Dabei liegt das Verhältnis von *E*- zu *Z*-Isomer bei dem verwendeten Edukt bei 2:1. Aus Gründen der Vereinfachung und Übersichtlichkeit wurden die *E/Z*-Isomere von **2** immer als Summe aufgetragen und ausgewertet. Ein quantitativer Umsatz von **2** findet sich nach 120 min, wobei eine *E-Z*-Isomerisierung von **2** nicht beobachtet werden konnte. Dabei erfolgt im ersten Schritt die Reduktion zu Citronellal (**4**) und Isomeren des Citronellals (**4a**). Die maximale Selektivität zum Zwischenprodukt **4** $S_{\max}(\mathbf{4})$ liegt bei 72% bei ca. 20% des Umsatzes von **2**. Im zweiten Schritt der Hydrierung erfolgt die Reduktion von **4** und seinen Isomeren (**4a**) zu 3,7-Dimethyloctanal (**4b**).

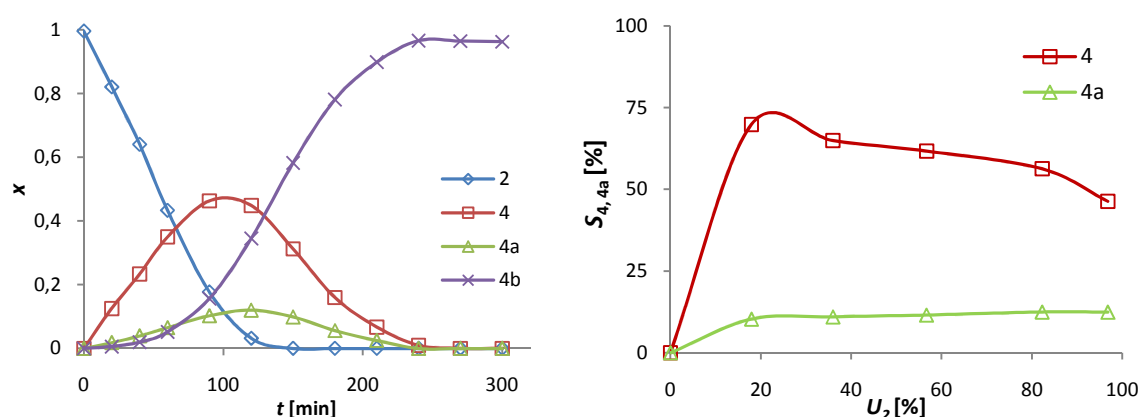


Abbildung 3.20: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) bzw. Abhängigkeit der Selektivität (S) vom Umsatz (U) für die Hydrierung von Citral (**2**; 15 mmol **2**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Es kommt auch im Falle der Hydrierung von **2** ausschließlich zur chemoselektiven Reduktion der C-C-Doppelbindung im Molekül, was zur quantitativen Bildung des Produktes **4b** nach 300 min führt. Die Abbauprodukte **4c** bzw. **4d**, wie sie bei der Hydrierung von **5** beobachtet wurden (Abbildung 3.19), werden nicht gefunden. In [90] werden Reduktionen von **2** mit Pd beschichteten Zeolithen beschrieben, die eine andere Produktverteilung zeigen. Dies kann durch die höheren Reaktionstemperaturen (80-

120 °C) bzw. die Zusammensetzung des Trägermaterials Zeolith begründet werden (andere Säure-Basen-Eigenschaften an der Oberfläche). Es treten hier Reduktionen der Carbonylgruppe auf, welche zu den Produkten **5** und **5b** führen. Desweiteren wird durch eine En-Cyclisierung die Verbindung Isopulegol erhalten.

c) Verbenon

Eine weitere α,β -ungesättigte Carbonylverbindung ist das bicyclische Monoterpenoid Verbenon (**3**), ein Autoxidationsprodukt von α -Pinen (**11**), welches zusammen mit seinem Hydrierprodukt Verbanon (**3a**) als Synthesebaustein in der chemischen Industrie eingesetzt wird [92]. Es dient z.B. als Synthesebaustein von Taxol, welches eine wichtige Verbindung für die Krebstherapie darstellt. Der mögliche Verlauf der Hydrierung von **3** ist in Schema 3.2 dargestellt. Bei der Hydrierung von **3** mit dem Katalysator Pd/TB bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) findet chemoselektiv eine Reduktion der C-C-Doppelbindung statt (Abbildung 3.21). Nach einer Reaktionszeit von 40 min wird **3** quantitativ zu **3a** umgesetzt. Die Reduzierung zu Verbanol (**3b**) zu nachfolgenden Produkten wie *cis*- (**3c**) und *trans*-Pinan (**3d**) findet nicht statt.

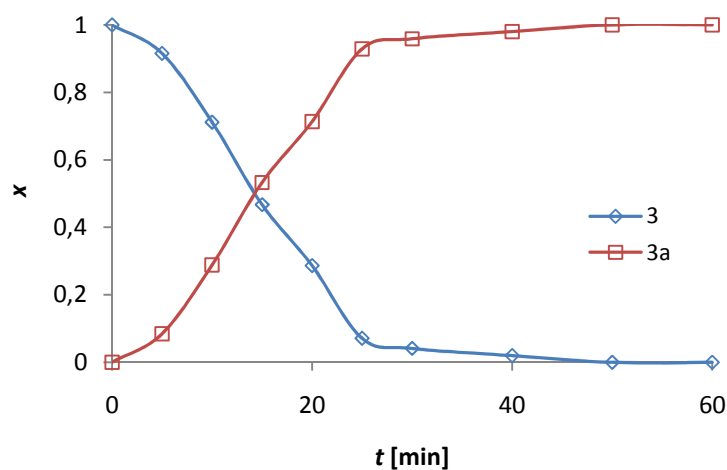


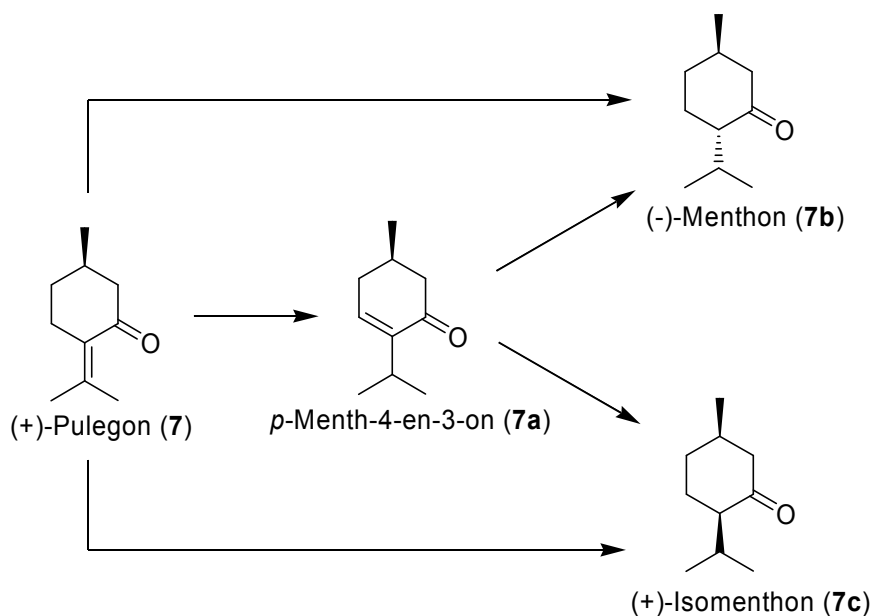
Abbildung 3.21: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Verbenon (**3**; 15 mmol **3**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Bei einem Vergleich zu den bereits hydrierten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wird deutlich, dass die Reduktion der C-C-Doppelbindung in **3** sehr schnell verläuft, was auf thermodynamische Ursachen zurück zu führen ist. Durch die Reduktion wird die hohe Ringspannung in **3** abgebaut und mit **3a** ein thermodynamisch stabileres Molekül erzeugt. Durch die Variation des Katalysatormetalls können die Produktselektivitäten verändert werden. In [39] ist die Reduktion von **3** mit verschiedenen Pt-Katalysatoren beschrieben. Dabei wird zu Beginn ebenfalls eine schnelle Hydrierung der C-C-Doppelbindung zu **3a** beobachtet. Nach dem quantitativen Umsatz von **3** zu **3a** beginnt die langsame Reduktion der Carbonylbindung in **3a** und Verbanol (**3b**) wird gebildet.

Weitere Hydrierungen von **3** mit verschiedenen Katalysatormetallen (z.B. Rh, Ce/Pd) finden sich im Kapitel 3.3.

d) Pulegon

In folgender Betrachtung wurde das monocyclische Monoterpenoid (+)-Pulegon (**7**, Schema 3.9) als Substrat in der Hydrierung mit Pd/TB verwendet, welches in der Feinchemie Anwendung findet, vor allem als Synthesebaustein zur Herstellung von Ligandensystemen [93,94].



Schema 3.9: Hydrierung von Pulegon (**7**)

Neben der Hydrierung von **7** findet ebenfalls eine Isomerisierung von **7** zu **7a** statt, wenn mit molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel am Pd-haltigen Katalysator gearbeitet wird (Schema 3.9). Dabei kommt es zu einer Umlagerung der Doppelbindung in das cyclische System des Moleküls. Abbildung 3.22 enthält die Ergebnisse zur Hydrierung von **7** mit dem Katalysator Pd/TB in der Schüttelapparatur. Die Abnahme des Substrates **7** geht einher mit der Bildung des Isomerisierungsproduktes **7a**. Es werden ca. 20% von **7a** erhalten, welches im Zuge der Hydrierung weiter zu den Produkten (-)-Menthon (**7b**) und (+)-Isomenthon (**7c**) reduziert wird. Da zum Zeitpunkt des Maximums im Molenbruch von **7a** schon ein Umsatz von 90% für **7** zu finden ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung zu **7b** bzw. **7c** auch direkt erfolgt. Die Produkte **7b** und **7c** werden im Verhältnis von 3 zu 2 gebildet. Umsetzungen von **7** finden sich in der Literatur mit verschiedenen Biokatalysatoren [95]. Mittels verschiedener Enzyme bzw. Bakterienstämme (z.B. *E.coli*) werden unterschiedliche Verhältnisse von **7b** zu **7c** erzeugt. Eine Reduktion der C-O-Bindung wird dabei nicht gefunden.

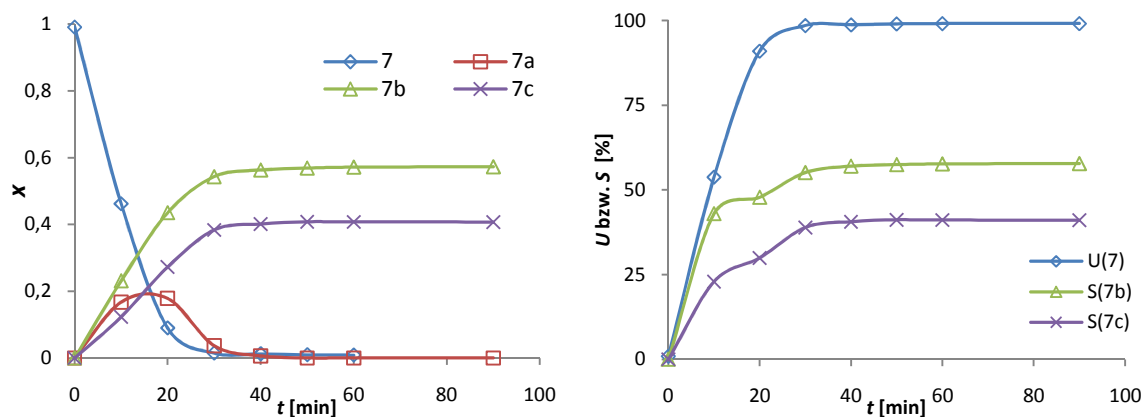
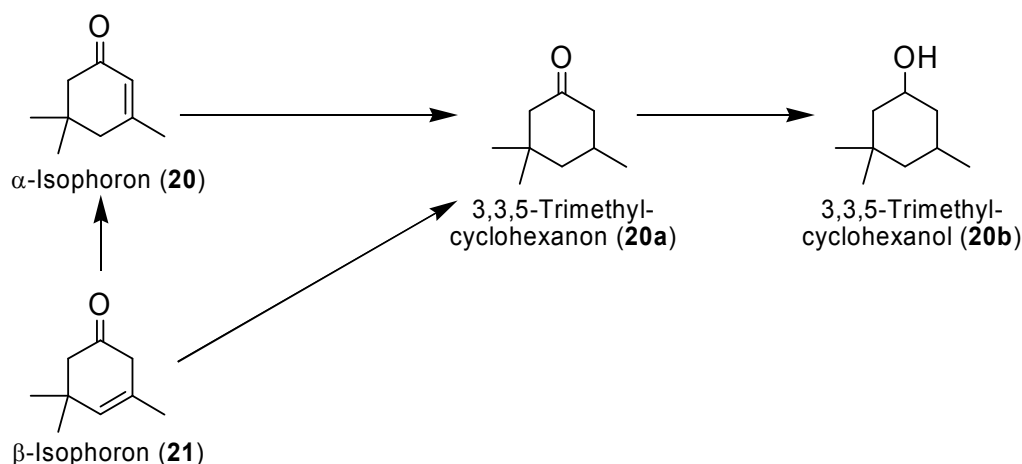


Abbildung 3.22: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x), des Umsatzes (U) und der Selektivität (S) für die Hydrierung von Pulegon (**7**; 15 mmol **7**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

e) α - und β -Isophoron

Im letzten Abschnitt der Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen stehen die Substrate α - (**20**) und β -Isophoron (**21**) im Blickpunkt. Wobei bei exakter Definition gesagt werden muss, dass **21** keine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung ist. Zum besseren

Verständnis wird es jedoch an dieser Stelle zusammen mit dem Substrat **20** diskutiert, da beide Verbindungen durch Isomerisierungen aus der anderen entstehen können. Durch eine Hydrierung der C-C-Doppelbindung entsteht 3,3,5-Trimethylhexanon (**20a**, Schema 3.10). **20** und **20a** finden vor allem in der Industrie als Lösungsmittel für Vinylharze, Lacke, Farben und andere Anstriche zahlreiche Anwendungen [7,96]. Eine Reduzierung der Carbonylgruppe ist für **20** bzw. **21** in den meisten Anwendungen nicht erwünscht, da sich der Alkohol (**20b**) aufgrund eines ähnlichen Siedepunktes nur schwer von **20a** abtrennen lässt.



Schema 3.10: Hydrierung von α -Isophoron (**20**) und β -Isophoron (**21**)

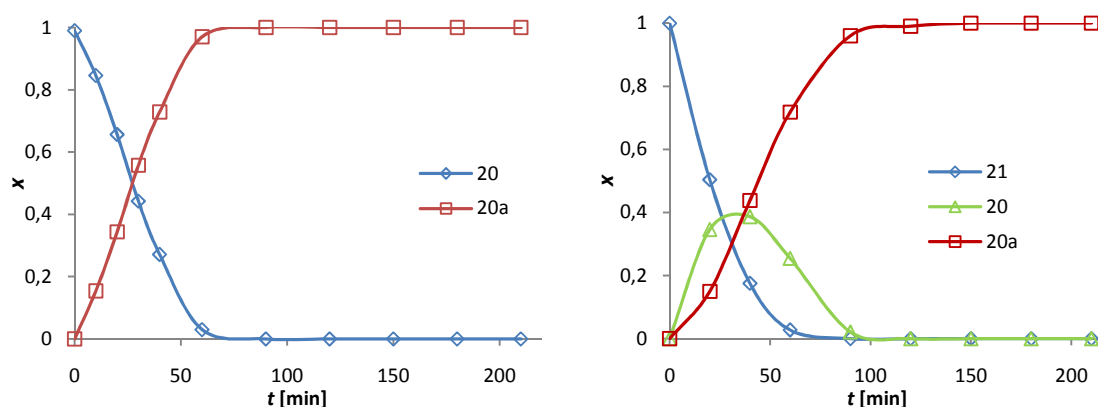


Abbildung 3.23: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von α -Isophoron (**20**) bzw. β -Isophoron (**21**; 15 mmol **20** bzw. **21**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die Hydrierungen von **20** und **21** wurden, wie für die bisherigen Substrate, in der Schüttelapparatur mit dem Katalysator Pd/TB reduziert (Abbildung 3.23). Dabei erfolgte bei **20** eine schnelle und chemoselektive Reduzierung der C-C-Doppelbindung (< 60 min) zum Produkt **20a**. Bei der Hydrierung von β -Isophoron (**21**) erfolgt eine Isomerisierung zur Verbindung **20**, welche anschließend zu **20a** reduziert wird. Die quantitative Bildung von **20a** benötigt bei der Reduzierung von **21** eine längere Reaktionszeit (> 40 min) aufgrund des stattfindenden Isomerisierungsschrittes. *M. Pisarek et al.* zeigen eine Reduktion von **20** mit verschiedenen NiAlCr_x- bzw. NiAlCo_x-Katalysatoren bei 20-80 °C und 1 bar Wasserstoffdruck [97]. Diese Raney-Ni ähnlichen Systeme führen durch eine Reduktion der C-O-Doppelbindung verstärkt zum Produkt **20b**. Im Vergleich zum Katalysator Pd/TB ist eine chemoselektive Bildung von **20a** hier nicht gewährleistet, was den Vorteil, der in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren (Palladium auf porösem Glas) verdeutlicht.

Zusammenfassend zeigen sich Unterschiede im Ablauf der Hydrierung der eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen. Zur besseren Übersicht wurden die Umsätze der Edukte in Abbildung 3.24 noch einmal zusammen dargestellt. Dabei sind die Verbindungen **4**, **5** und **21** nicht enthalten, da sie nicht zu der genannten Substanzklasse gehören und nur zur besseren Aufklärung von Strukturen und Reaktionsnetzwerken in diesem Kapitel besprochen wurden.

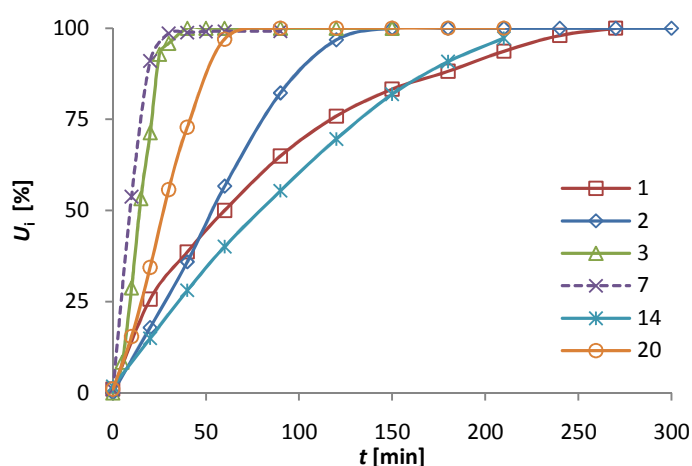
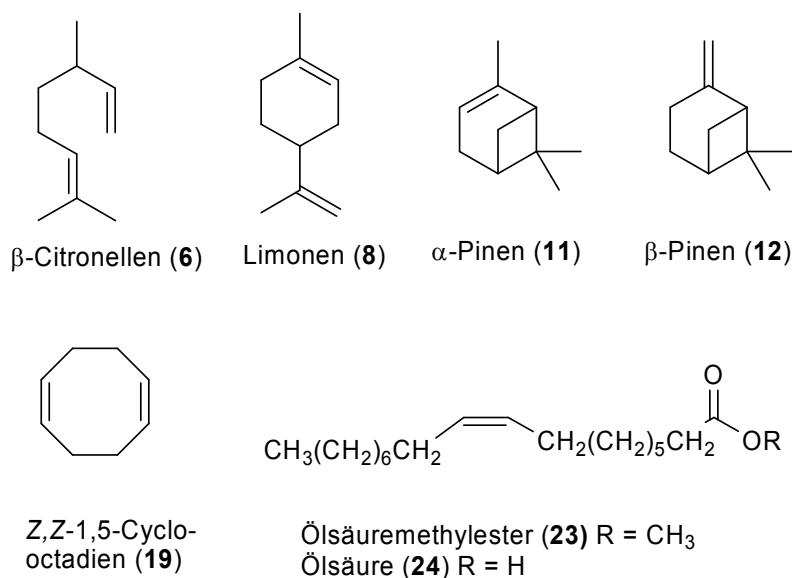


Abbildung 3.24: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_i) für die Hydrierung von verschiedenen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (vgl. Schema 3.5; 15 mmol Edukt, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die Umsätze verdeutlichen, dass die mono- (**7**, **20**) bzw. bicyclischen Systeme (**3**) einen schnellen Umsatz zeigen. Hierbei werden bereits nach weniger als 50 min quantitative Umsätze erzeugt. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von **7** im Vergleich zum ebenfalls monocyclischen System **20** ist damit zu erklären, dass im ersten Fall verstärkt Doppelbindungsisomerisierungen auftreten, die den Umsatz maßgeblich beeinflussen. Für die Systeme **1** und **14** wird dagegen die vierfache Zeit für eine quantitative Umsetzung benötigt, was sich mit der sterischen Abschirmung der C-C-Doppelbindungen durch die Phenyl- (**1**) bzw. p-Hydroxyphenylgruppe (**14**) erklären lässt.

3.2.2 Hydrierung von isolierten Doppelbindungen

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Flüssigphasenhydrierung von isolierten Doppelbindungen mit dem Katalysatorsystem Pd/TB. Um den breiten Anwendungsbereich des Katalysators zu demonstrieren, wurden Substrate aus verschiedenen Verbindungsklassen gewählt. Dabei wurden Edukte mit einer bzw. zwei isolierten Doppelbindungen verwendet. Zu den gewählten Substraten gehören β -Citronellen (**6**), Limonen (**8**), 1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**), α -Pinen (**11**), β -Pinen (**12**), Ölsäuremethylester (**23**) und Ölsäure (**24**, Schema 3.11). Alle durchgeführten Hydrierungen wurden unter den Standardbedingungen (RT, p_{atm}) in der Schüttelapparatur durchgeführt.

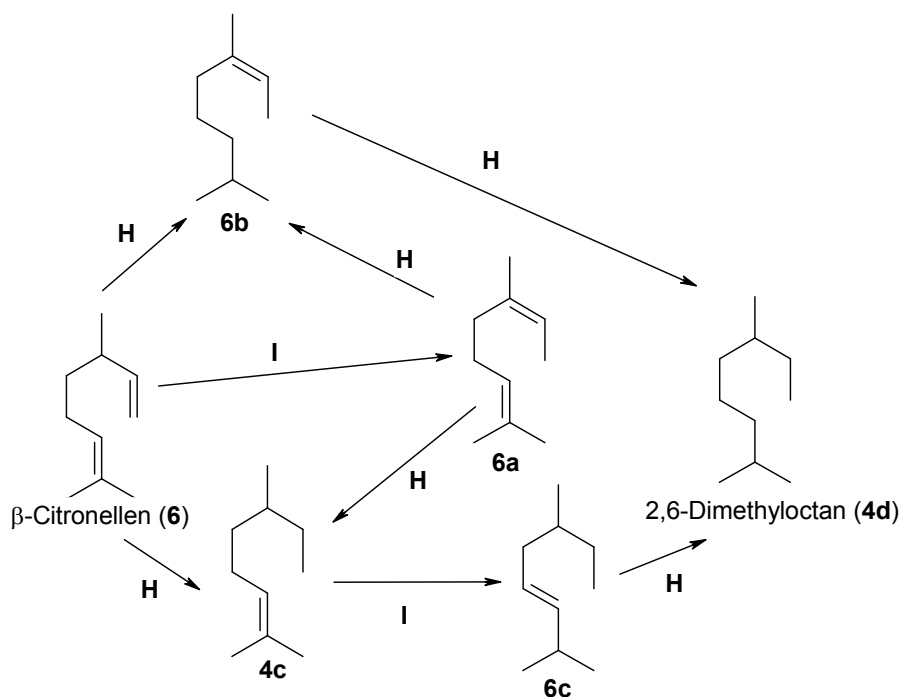


Schema 3.11: Verwendete Substrate mit isolierter Doppelbindung

a) β -Citronellen

Die ersten Untersuchungen wurden an dem acyclischen Monoterpenoid β -Citronellen (**6**) durchgeführt. Es handelt sich bei **6** um einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff ohne weitere funktionelle Gruppen, der im Rahmen der Hydrierung eine hohe Reaktivität aufweist. Bis auf die Abwesenheit der Carbonylgruppe ist er strukturell mit dem Monoterpenoid Citral (**2**) identisch. Somit sind bezüglich der Reaktion mit Wasserstoff Gemeinsamkeiten zwischen beiden Molekülen zu erwarten. Durch schnelle

Isomerisierungs- und Reduktionsschritte entstehen zahlreiche Zwischenverbindungen und Isomere (Schema 3.12), welche in Weiteren Folgereaktionen quantitativ zum perhydrierten Produkt 2,6-Dimethyloctan (**4d**, Abbildung 3.25) reagieren.



Schema 3.12: Hydrierung von β -Citronellen (**6**; **6a** = $C_{10}H_{18}$ (Isomer von **6**); **6b**, **6c** und **4c** = $C_{10}H_{20}$ -Isomere; I=Isomerisierungsschritt, H=Hydrierschritt)

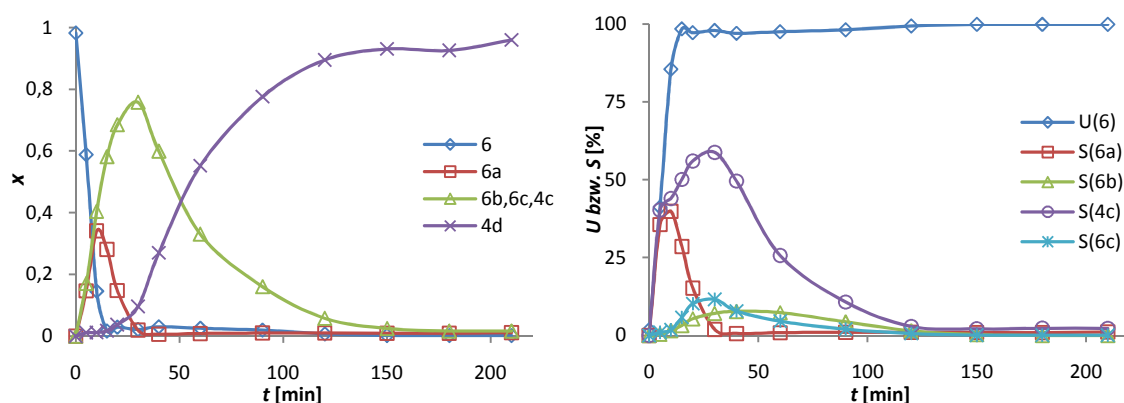
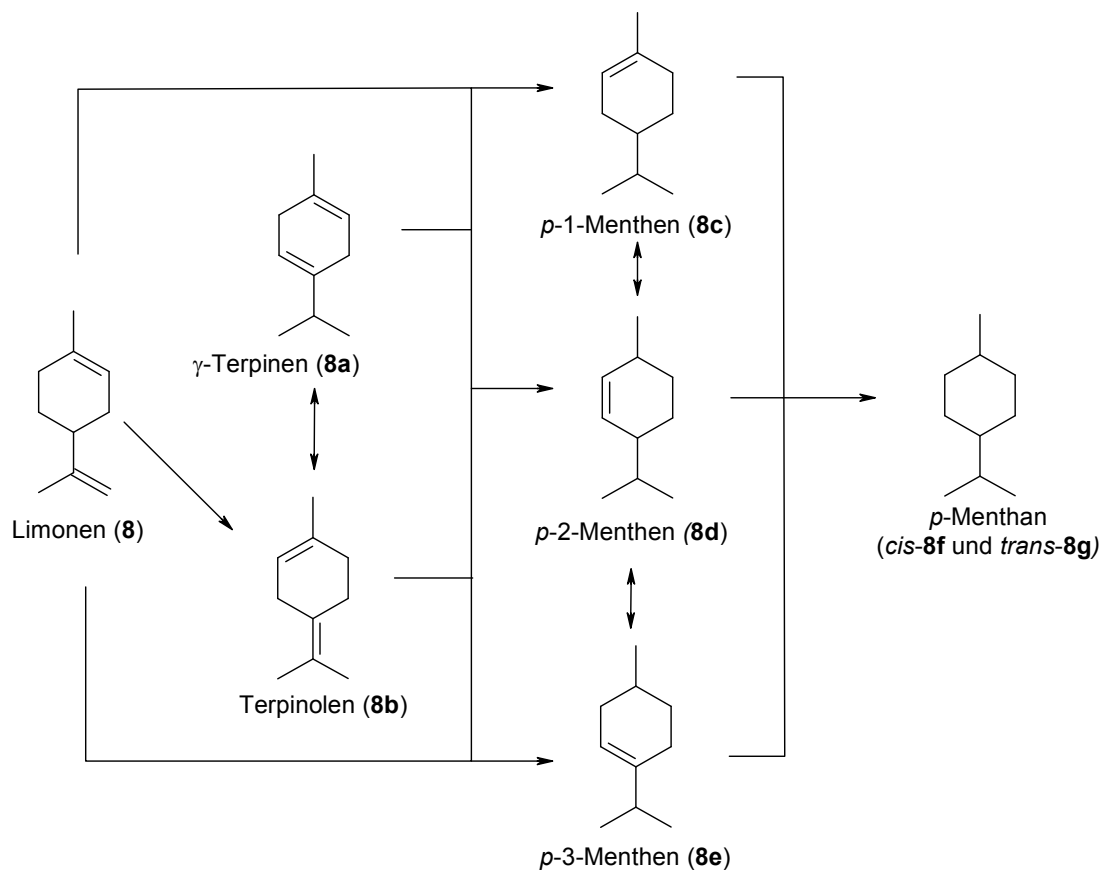


Abbildung 3.25: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und Umsatzes (U) für die Hydrierung von β -Citronellen (**6**) und die Selektivität (S) der Produkte (15 mmol **6**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Der zeitliche Verlauf des Molenbruchs (x) zeigt die Verteilung der entstehenden Zwischenverbindungen. Es erfolgt eine schnelle Reduktion von **6** zu verschiedenen Monohydrierungsprodukten (**6b**, **6c**, **4c**). Der Umsatz des Eduktes ist bereits nach 20 min quantitativ. Der zweite Schritt der Reduktion, die Hydrierung von **6b**, **6c**, **4c** zu **4d**, erfolgt langsamer. Neben der Wasserstoffaddition treten vor allem zu Beginn der Reaktion auch Isomerisierungen auf (**6a**). Die Isomerisierungsreaktionen finden vor allem in der Phase der Reaktion statt, in der der Katalysator zu der eigentlichen aktiven Pd(0)-Spezies reduziert wird. Die Zwischenverbindungen deuten darauf hin, dass zu Beginn der Reduktion bevorzugt die weniger substituierte Doppelbindung reagiert. Die höher substituierte Doppelbindung wird erst im Anschluss umgewandelt. Dabei wird das Zwischenprodukt **4c** mit einer Selektivität von > 60% gebildet. Dagegen entstehen die Isomere **6b** und **6c** nur in einem geringen Maße. Ein Abbau des Produktes **4d** zu kurzkettigen Molekülen erfolgt im Rahmen der gewählten Reaktionszeit nicht. Mittels der Hydrierung von **6** konnten ebenfalls die Dehydratisierungsprodukte (**4c**, **4d**) der Hydrierung von β -Citronellol (**5**, Abbildung 3.19 und Schema 3.6) aufgeklärt werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass bei der Reduktion von Citral (**2**) im Rahmen der gewählten Reaktionszeit keine Dehydratisierungsprodukte entstehen (Abbildung 3.20 und Schema 3.7).

b) Limonen

Ein weiteres Substrat mit isolierten Doppelbindungen ist das monocyclische Monoterpen Limonen (**8**) [98,99]. Es ist ein wichtiger Synthesebaustein zur Herstellung von Ligandensystemen in der Feinchemie [93,94]. Des Weiteren ist es das am häufigsten in Pflanzen vorkommende Monoterpen und Inhaltsstoff u.a. in Zitronen-, Orangen-, Dill- und Korianderöl. Die Gewinnung erfolgt meist über Naturstoffextraktion. Die Reduktion von **8** geht einher mit Isomerisierungen des Substrates zu Beginn der Reaktion (Schema 3.13). Im weiteren Verlauf erfolgt die Bildung verschiedener *p*-Menthene (**8c-e**).



Schema 3.13: Hydrierung von Limonen (**8**)

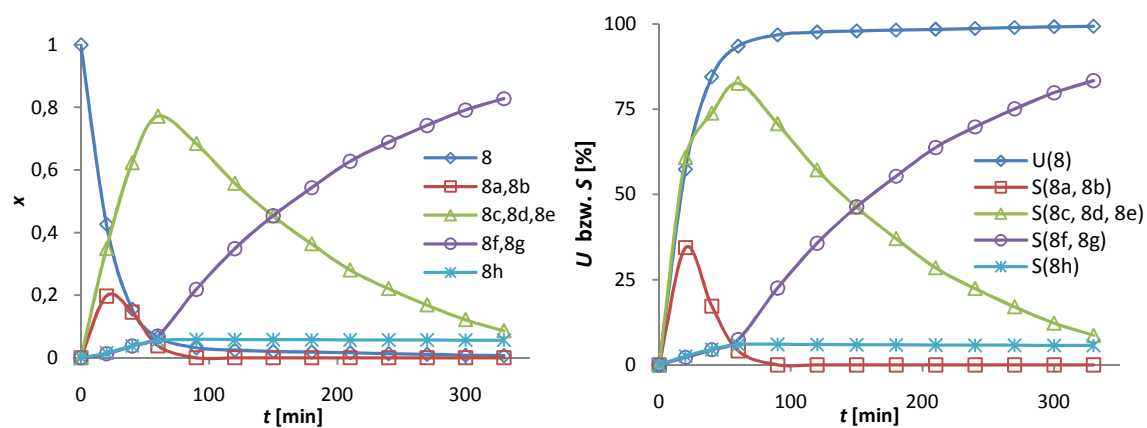
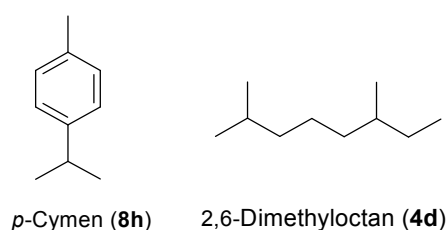


Abbildung 3.26: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und Umsatzes (U) für die Hydrierung von Limonen (**8**) und die Selektivität (S) der Produkte (15 mmol **8**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Der zeitliche Verlauf der Hydrierung ist in Abbildung 3.26 beschrieben. Die Umsetzung von **8** ist nach 60 min quantitativ und erfolgt somit langsamer als die von **6**. Wie dargestellt, erfolgt die Bildung vom Produkt *p*-Menthan (**8f**, **8g**) über verschiedene Isomere und Monohydrierprodukte. Als Isomere von **8** (M: 136 g mol⁻¹) konnten γ -Terpinen (**8a**) und Terpinolen (**8b**) nachgewiesen werden. Sie entstehen durch eine Insertion von Pd(0) oder Pd(II) in die C-H-Bindung mit einer Delokalisierung über die Pd-Allyl-Spezies und anschließender β -Hydrid-Eliminierung [94]. Die Bildung erfolgt rasch in den ersten Minuten der Reaktion, was, wie schon für **6** beschrieben, einhergeht mit der Bildung der aktiven Pd(0)-Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Deshalb steht in dieser Phase der Reaktion der Wasserstoff noch nicht für eine Hydrierung zur Verfügung und es laufen bevorzugt Isomerisierungen ab. Eine Bildung von α -Terpinen bzw. α -Phellandren konnte bei der Hydrierung von **8** mit Pd/TB nicht nachgewiesen werden [94]. Im ersten Hydrierungsschritt wird das Zwischenprodukt *p*-Menthen (M: 138 g mol⁻¹) gebildet, welches in Form von drei Isomeren vorliegt: *p*-1-Menthen (**8c**), *p*-2-Menthen (**8d**), *p*-3-Menthen (**8e**). Die vollständige Hydrierung erfolgt zu den Produkten *cis*- (**8f**) und *trans*-*p*-Menthan (**8g**) im Verhältnis 3:1. Im Verlauf der Hydrierung von **8** werden ebenfalls ca. 5% des Nebenproduktes *p*-Cymen (**8h**, M: 134 g mol⁻¹, Schema 3.14) gebildet. Dies kann mittels bekannter Literatur erklärt werden [94], wobei davon ausgegangen wird, dass **8h** durch die Dehydrierung von γ -Terpinen (**8a**) entsteht. Das entspricht der Beobachtung, dass eine Bildung von **8h** nur in den ersten 60 min erfolgt, solange **8a** im Gemisch vorhanden ist.



Schema 3.14: Entstehende Nebenprodukte bei der Hydrierung von Limonen (**8**)

Zum Ende der Reaktionszeit findet man ca. 2% 2,6-Dimethyloctan (**4d**), ein Transformationsprodukt von **8f** und **8g**, im Reaktionsgemisch. Dabei wurde in anschließenden Langzeitversuchen gezeigt, dass sich der Gehalt an **4d** bei fortschreitender Reaktion erhöht. In [94] wird die Hydrierung von **8** mit 0,5-5% Pd auf Al₂O₃ bzw. Aktivkohle durchgeführt und bei 1 bar Wasserstoffdruck in zwei Temperaturbereichen (0

bzw. 50 °C) gearbeitet. Die teilweise höheren Pd-Beladungen führen zu höheren Ausbeuten (ca. 30%) an γ -Terpinen (**8a**) und Terpinolen (**8b**), wobei die anschließende Reduktion dieser Zwischenverbindung bei 0 °C sehr langsam abläuft. Das Nebenprodukt *p*-Cymen (**8h**) wird, im Vergleich zu den von uns erhaltenen Ergebnissen, verstärkt gebildet (15%), was mit dem oben aufgestellten Hypothese (bildung aus γ -Terpinen) übereinstimmt.

c) 1Z,5Z-Cyclooctadien

1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**) ist ein Vertreter aus der Verbindungsklasse der zweifach ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe. **19** entsteht durch die Dimerisierung von Butadien und ist eine wichtige Grundchemikalie bei der Herstellung von cyclischen C8-Verbindungen und ein oft verwendeter Ligand in der Organometallchemie, z.B. für Nickel [100]. Des Weiteren ist **19** ein wichtiges Zwischenprodukt in der industriellen Produktion von speziellen Polymeren, welche Einsatz als Gummis und Thermoplaste finden [101]. Die Hydrierung verläuft über das einfach ungesättigte Cycloocten (**19a**) zum vollständig reduzierten Produkt Cyclooctan (**19b**, Schema 3.4). Alle bisher beschriebenen Hydrierungen wurden ausschließlich in Ethylacetat durchgeführt. Die Hydrierung von **19** wurde auch im Lösungsmittel Dodecan durchgeführt. Der Hintergrund dafür ist, dass Bezug genommen wurde auf Literatur [102]. Hier wurde mit einem neuartigen Katalysatorsystem – genannt SCILL – in Dodecan sehr selektiv **19a** aus **19** hergestellt. Bei dem verwendeten SCILL-Katalysator handelt es sich um einen Ni-Katalysator, beschichtet mit ionischer Flüssigkeit. Es sollte im Rahmen der Versuche getestet werden, inwieweit das verwendete Katalysatorsystem Pd/TB im Lösungsmittel Dodecan zu einer selektiven Reduktion führt. Die selektive Hydrierung von **19** zu **19a** ist besonders interessant, da man bestrebt ist, **19a** in hoher Ausbeute zu erhalten, ohne dass die Folgereaktion – die Hydrierung zu **19b** – stattfindet (vgl. Kapitel 2.3.4). Deshalb wurden bei der Hydrierung von **19** in der Schüttelapparatur die Lösungsmittel Ethylacetat (Abbildung 3.27) und Dodecan (Abbildung 3.28) verwendet.

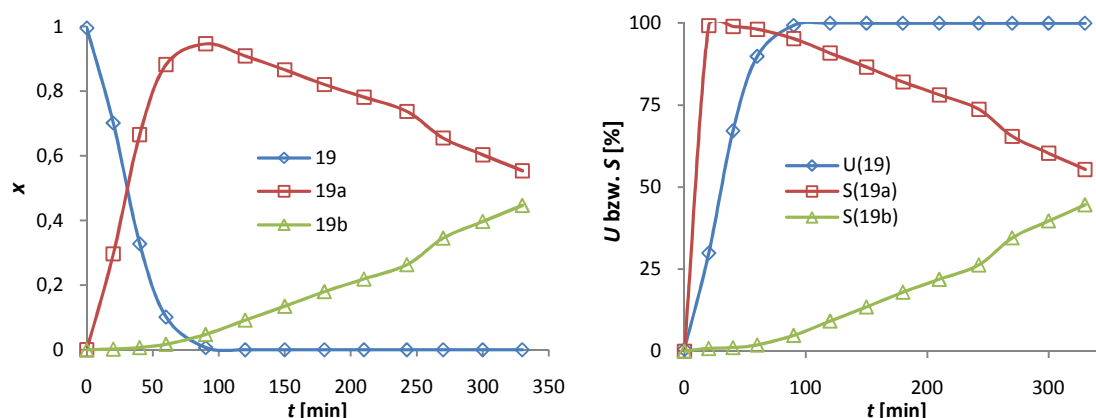


Abbildung 3.27: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und Umsatzes (U) für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**) und die Selektivität (S) der Produkte (15 mmol **19**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

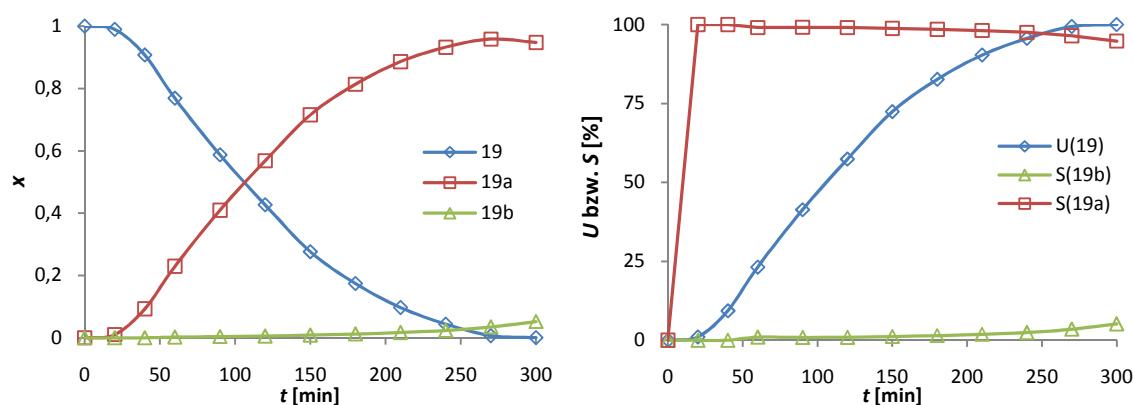


Abbildung 3.28: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und Umsatzes (U) für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**) und die Selektivität (S) der Produkte (15 mmol **19**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml Dodecan, RT, p_{atm})

Beim Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für die Hydrierung von **19** in Ethylacetat bzw. Dodecan sind deutliche Unterschiede im zeitlichen Reaktionsverlauf erkennbar. Bei Verwendung von Ethylacetat ist **19** bereits nach 100 min quantitativ umgesetzt, in Dodecan dagegen erst nach 260 min. Die maximale Ausbeute an Cycloocten (**19a**) wird in Ethylacetat nach 100 min, in Dodecan erst nach 280 min erreicht. In Dodecan kann die hohe Selektivität allerdings ($> 98\%$) über einen längeren Zeitraum gehalten werden, da das komplett hydrierte Produkt **19b** nur sehr langsam gebildet wird. Damit ist die Hydrierung in Dodecan chemoselektiver für **19a** als die Reaktion in Ethylacetat. Eine Begründung

dafür ist, dass Dodecan Wasserstoff schlechter aufnehmen kann und der Transport zu den aktiven Zentren am Katalysator langsamer verläuft. Des Weiteren ist die Löslichkeit von **19a** in Dodecan höher als in Ethylacetat und die Löslichkeit von **19a** in Ethylacetat niedriger als die von **19** und **19b** in diesem Lösungsmittel. Damit wird bei Hydrierungen in Dodecan die Adsorption von **19a** an der Katalysatoroberfläche behindert, was zu einer langsameren Reduktion zu **19b** führt. Bei Verwendung von Ethylacetat als LM erfolgt eine schnellere Adsorption, was zu einer schnelleren Reaktion führt. Im Vergleich zu den bisher betrachteten Verbindungen mit zwei isolierten Doppelbindungen erfolgt die Hydrierung von **19** wesentlich langsamer. Die Reduktion von **19** wurde bereits in Kapitel 3.1.2 mit den Katalysatoren Pd/TP, Pd/Si1, Pd/Al1 beschrieben und die Umsätze verglichen (Abbildung 3.13). An dieser Stelle erfolgt nun ein Vergleich der Ergebnisse in einem *U-S*-Diagramm (Abbildung 3.29).

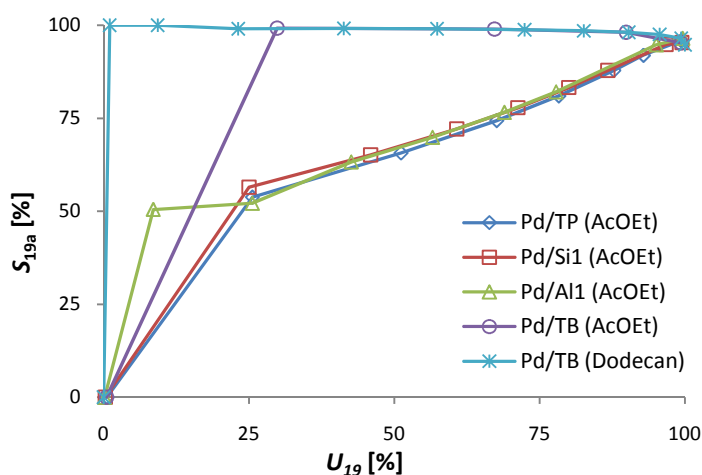


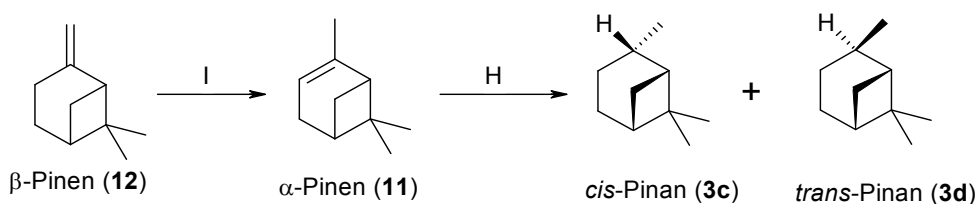
Abbildung 3.29: Abhängigkeit der Selektivität von Cycloocten (S_{19a}) vom Umsatz (U_{19}) für die Hydrierung von 1Z,5Z-Cyclooctadien (**19**, 15 mmol **19**, 0,4 g Pd/Träger, 60 ml AcOEt bzw. Dodecan, RT, p_{atm})

Die Auswertung ergibt, dass die Katalysatoren Pd/TP, Pd/Si1 und Pd/Al1 ähnliche Selektivitäten in der Bildung von **19a** aufweisen. Die Selektivität steigt bis ca. 96% mit dem Umsatz an, dann erfolgt die verstärkte Bildung von **19a** zu **19b** und die Selektivität nimmt ab. Die Verwendung von Pd/TB als Katalysator führt zu höheren Selektivitäten, wobei die Verwendung von Dodecan als Lösungsmittel die Selektivität zur Bildung von **19a** noch einmal steigert und über einen längeren Zeitraum gehalten werden kann. Dies

bestätigt die bereits im vorherigen Abschnitt (Abbildung 3.28) beschriebenen Ergebnisse. Die Reaktion zeigt sehr deutlich, dass das Lösungsmittel für dieses Edukt einen größeren Einfluss auf die Hydrierung hat als die Variation des Trägermaterials. In beiden Lösungsmitteln sind mit dem Katalysator Pd/TB hohe Selektivitäten an Cycloocten (**19a**) erreichbar, was den allgemeinen Beobachtungen zur Hydrierung von Alkadienen (z.B. 1,3-Butadien, Kapitel 2.3.4) entspricht. Damit liegen die erhaltenen Ergebnisse ähnlich hoch wie in anderen Arbeiten, in denen palladiumkatalysiert **19** zu **19a** umgesetzt wurde [102,103].

d) α -Pinen und β -Pinen

In diesem Abschnitt werden Hydrierungen an Substraten mit einer isolierten Doppelbindung besprochen. Die bicyclischen Monoterpene α -(**11**) und β -Pinen (**12**) sind wichtige Bestandteile ätherischer Öle und haben industriell eine große Bedeutung bei der Synthese von Aromastoffen und Feinchemikalien [39,99]. Eine Vielzahl weiterer Terpenoide (z.B. Linalool, Myrtenol, Citronellol) wird aus **11** hergestellt [104,105]. Das Hydrierprodukt Pinan (**3c**, **3d**, Schema 3.15) ist eine industriell wichtige Komponente, z. B. als Initiator bei der Copolymerisation von Butadien mit Styrol.



Schema 3.15: Hydrierung von α -(**11**) bzw. β -Pinen (**12**, I = Isomerisierungsschritt, H = Hydrierschritt)

Die beiden Substrate **11** und **12** sind durch Isomerisierungen jeweils ineinander umwandelbar. Dabei erfolgt aus thermodynamischen Gründen eine Isomerisierung von **11** zu **12** nur in sehr geringem Maße (< 2%) zu Beginn der Reduktion (Abbildung 3.30). Der Verlauf der umgekehrten Isomerisierung (**12** zu **11**) ist dagegen sehr schnell, so dass bereits nach 10 min der quantitative Umsatz von **12** erfolgt ist. Der nachfolgende Hydrierungsschritt läuft dann langsamer ab, als wenn **11** direkt als Substrat eingesetzt

wird. Ein Grund dafür, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht gefunden werden. Für beide Substrate läuft die Reaktion selektiv zu *cis*- (**3c**) und *trans*-Pinan (**3d**), welche im Verhältnis von 2:1 gebildet werden. Dies hat mechanistische Ursachen, da die Hydrierung an der Katalysatoroberfläche abläuft und sich bevorzugt der sterisch weniger anspruchsvolle Übergangszustand bildet, der zu **3c** führt. Mit einem Wechsel des Katalysatormetalls können die Verhältnisse der Produkte **3c** und **3d** verändert werden. Bei Verwendung von Pt-haltigen Katalysatoren (z.B. Pt/SiO₂) wird **3c** und **3d** im Verhältnis 4:1 gebildet, das heißt, die Bildung des *cis*-Isomers ist stärker bevorzugt, wobei Drücke um 10 bar und höhere Temperaturen (80 °C) verwendet werden [39].

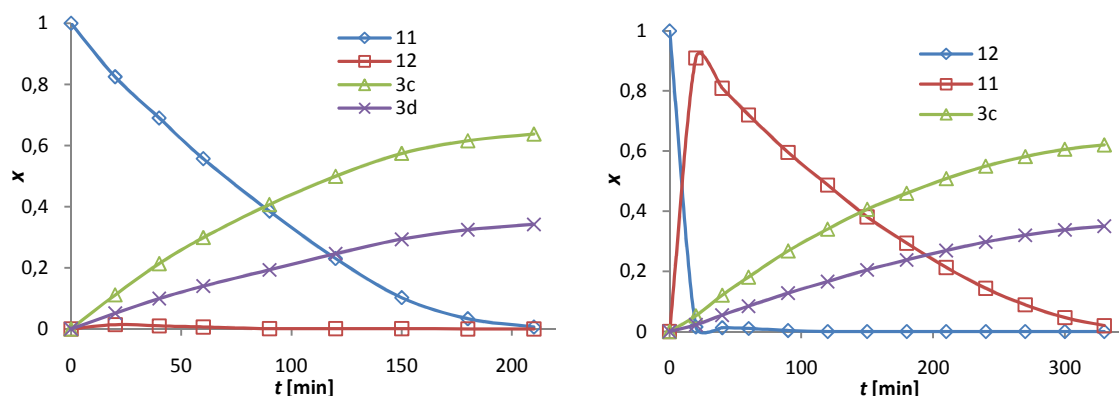
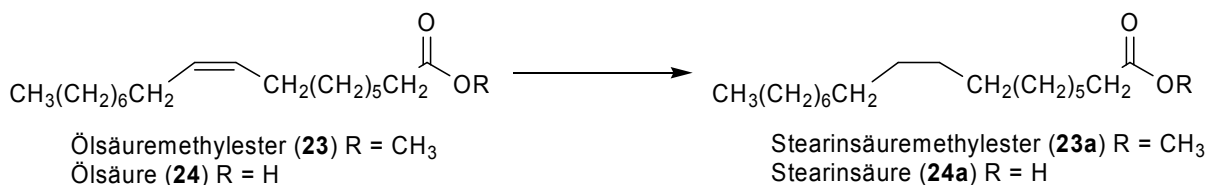


Abbildung 3.30: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von α-(**11**; links) und β-Pinen (**12**; rechts; 15 mmol Edukt, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

e) Ölsäuremethylester und Ölsäure

Die Reduktion von Ölsäuremethylester (**23**) bzw. Ölsäure (**24**) soll zeigen, dass der Katalysator Pd/TB auch in der Lage ist höhermolekulare Substanzen zu hydrieren. **24** ist eine der wichtigsten einfachungesättigten Fettsäuren und kommt als Bestandteil der entsprechenden Triglyceride in fast allen natürlichen (pflanzlichen und tierischen) Fetten und Ölen vor [106]. Einen besonders hohen Anteil an **24** besitzen z.B. Sonnenblumenöl (80-93%), Rapsöl (68%) und Olivenöl (55-80%) [107,108]. Aus analytischen und experimentellen Gründen wurde neben der Säure **24** auch der Methylester **23** verwendet (Schema 3.16), da erhaltene Ergebnisse auf **24** übertragen werden können. Bei der Reduktion der C-C-Doppelbindung erhält man die gesättigte Fettsäure Stearinsäure (**24a**) bzw. ihren Methylester (**23a**).



Schema 3.16: Hydrierung von Ölsäuremethylester (**23**) bzw. Ölsäure (**24**)

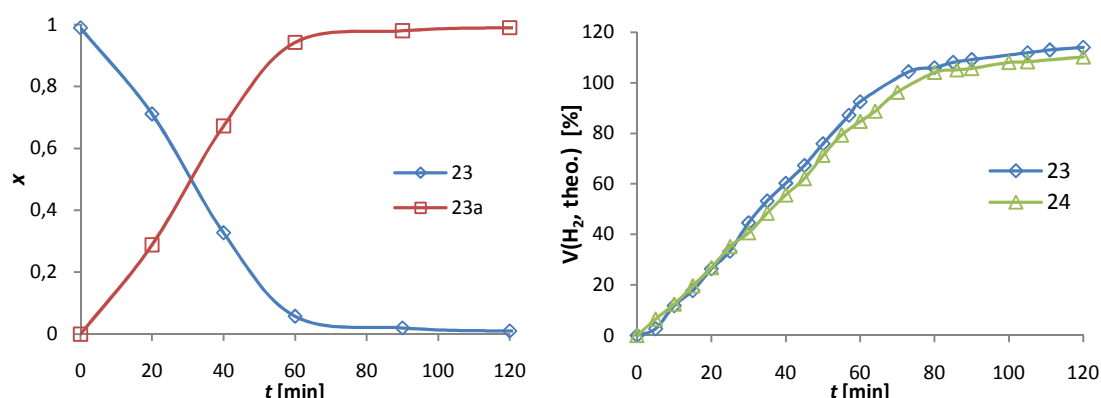


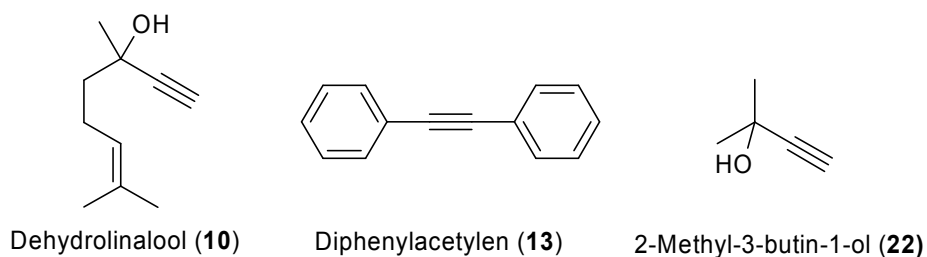
Abbildung 3.31: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und des theoretischen Wasserstoffverbrauches ($V(\text{H}_2, \text{theo.})$) für die Hydrierung von Ölsäuremethylester (**23**) bzw. Ölsäure (**24**; 15 mmol Edukt, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Abbildung 3.31 enthält zum einen den zeitabhängigen Verlauf des Molenbruchs für die Hydrierung von **23** und zum anderen den Verlauf des theoretischen Wasserstoffverbrauches ($V(\text{H}_2, \text{theo.})$) für **23** und **24**. Bei der Hydrierung von **24** konnten aus Gründen der Analytik keine brauchbaren Werte für den zeitabhängigen Molenbruch ermittelt werden. Der Grund dafür ist, dass die entstehende gesättigte Fettsäure **24a** nicht in Ethylacetat löslich ist und im Laufe der Reaktion im Reaktionsgemisch ausgefallen ist. Damit konnten keine verlässlichen gaschromatischen Untersuchungen erfolgen. Deshalb wird der ermittelte $V(\text{H}_2, \text{theo.})$ als Parameter hinzugezogen. Der Vergleich zeigt, dass der Verbrauch an Wasserstoff für die Reduktion von **23** und **24** sehr ähnlich ist und nahezu den gleichen Verlauf und Anstieg der Kurven in Abbildung 3.31 aufweist, was ein Indiz für eine gleich schnell verlaufende Hydrierung ist. Bereits nach 60 min ist der Umsatz nahezu quantitativ und es wird chemoselektiv **23a** bzw. **24a** gebildet. Es konnte für beide Substrate keine Hydrierung der Carbonylgruppe beobachtet werden. Dabei ist

grundsätzlich anzumerken, dass die vollständige Hydrierung zu **24a** meist nicht gewünscht ist. Im Fokus der aktuellen Forschung steht dagegen die Hydrierung der zweifach-ungesättigten Linolsäure zu **24**, mit dem Ziel, auf der Stufe der einfach ungesättigten Fettsäure zu bleiben [108].

3.2.3 Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen

In diesem Kapitel sollen verschiedene Substrate mit C-C-Dreifachbindung diskutiert werden. Dabei soll der Fokus auf der Selektivität des Katalysators Pd/TB liegen. Die Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit das System chemoselektiv die C-C-Dreifachbindung hydriert, bei Anwesenheit anderer ungesättigter Funktionalitäten (C-C-Doppelbindung, aromatisches Ringsystem) im Molekül und wie anschließende Folgereaktionen ablaufen. Wie in den bisherigen Versuchen werden die Hydrierungen in Flüssigphase in der Schüttelapparatur bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) durchgeführt. Es wurden drei Substrate im Rahmen dieser Untersuchungen getestet - Dehydrolinalool (**10**), Diphenylacetylen (**13**) und 2-Methylbut-3-in-2-ol (**22**, Schema 3.17).

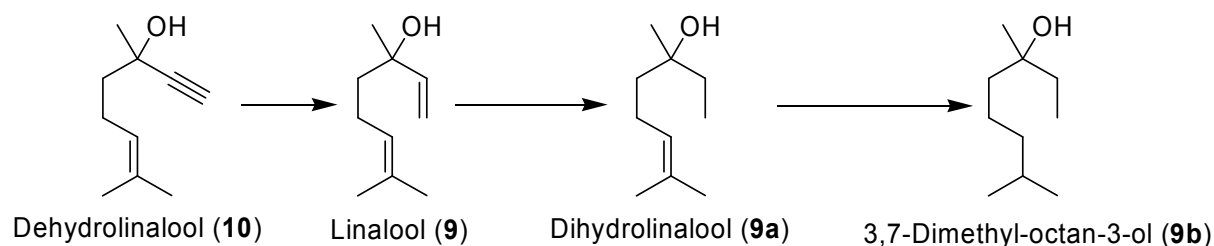


Schema 3.17: Verwendete Substrate mit C-C-Dreifachbindung

a) Dehydrolinalool und Linalool

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Dehydrolinalool (**10**) wurde im Weiteren dessen einfach hydriertes Äquivalent Linalool (**9**) betrachtet, da es ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Hydrierung von **10** darstellt (Schema 3.18). Beide Substanzen sind acyclische Monoterpenoide, welche neben den zwei ungesättigten Bindungen noch eine Hydroxylgruppe enthalten. **9** und **10** finden in der Feinchemie Anwendung, besonders interessant ist das chirale Zentrum in beiden Molekülen [109]. Sie sind wichtige Zwischenstufen bei der Duft- und Aromastoffherstellung (z.B. Kosmetika, Parfüm) [110]. **9** kommt in ätherischen Ölen vor und ist in Koriander, Hopfen und Muskat enthalten. Die Jahresproduktion von **11** liegt im 6000 t Maßstab, da es ein wichtiges Intermediat für die Synthese von Vitamin A und E, Geraniol und Citral darstellt [111,112]. Durch die selektive Hydrierung von **10** mit einem Lindlar-Katalysator (Pd auf CaCO_3 , Zusatz von

$\text{Pb}(\text{OAc})_2$; Kapitel 2.3.5) kann selektiv **9** hergestellt werden [113]. Die Experimente sollen ebenfalls zeigen, ob durch die Verwendung des Katalysatorsystem Pd/TB, eine selektive Reduktion der C-C-Dreifachbindung zur C-C-Doppelbindung stattfindet (**9**) oder eine vollständige Hydrierung zur gesättigten Verbindung (**9b**) erfolgt.



Schema 3.18: Hydrierung von Linalool (**9**) bzw. Dehydrolinalool (**10**)

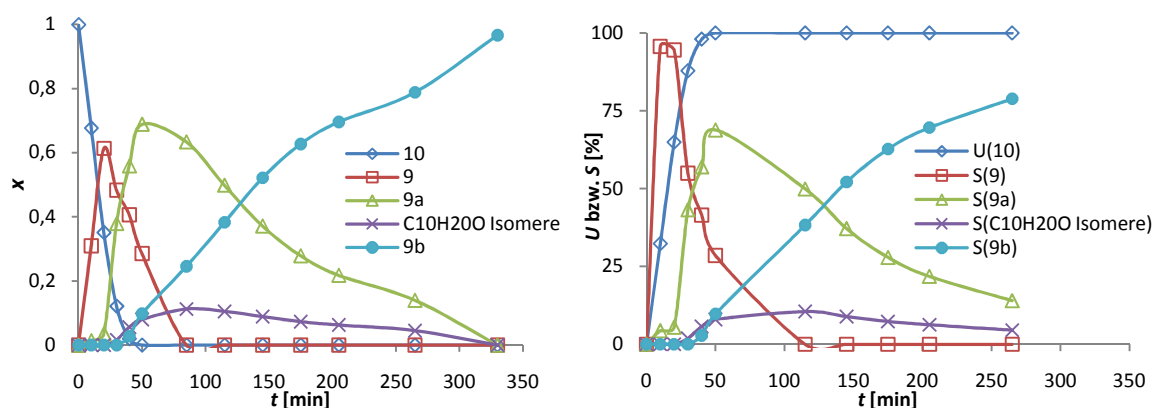


Abbildung 3.32: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x), des Umsatzes (U) und der Selektivität (S) für die Hydrierung von Dehydrolinalool (**10**; 15 mmol **10**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

In der Abbildung 3.32 finden sich die Ergebnisse der Reduktion der Substrate Linalool (**9**) und Dehydrolinalool (**10**). **10** wird innerhalb von 40 min quantitativ umgesetzt, unter vorrangiger Hydrierung der C-C-Dreifachbindung. Es entsteht **9**, eine Verbindung mit zwei Doppelbindungen, die strukturell Ähnlichkeiten mit β -Citronellen (**6**, vgl. Schema 3.12) aufweist. Das Zwischenprodukt **9** wandelt sich durch Hydrierung der endständigen Doppelbindung in Dihydrolinalool (**9a**) und deren Isomere (C₁₀H₂₀O Isomere; $x < 11\%$)

um. Dabei zeigt sich, dass die ersten zwei Schritte der Reduktion von **10** (**10** → **9** und **9** → **9a**) relativ schnell ablaufen, dagegen der letzte Reduktionsschritt zur gesättigten Verbindung **9b** die dreifache Reaktionszeit benötigt. Bei einem Blick auf die direkte Hydrierung von **9** zeigt sich ein fast identischer Verlauf der Reaktionen. Nach einer raschen quantitativen Umsetzung des Eduktes zu **9a** und seinen Isomeren erfolgt die langsame Hydrierung zu **9b** (Abbildung 3.33). Für beide Substrate wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Abspaltung der Hydroxylgruppe beobachtet.

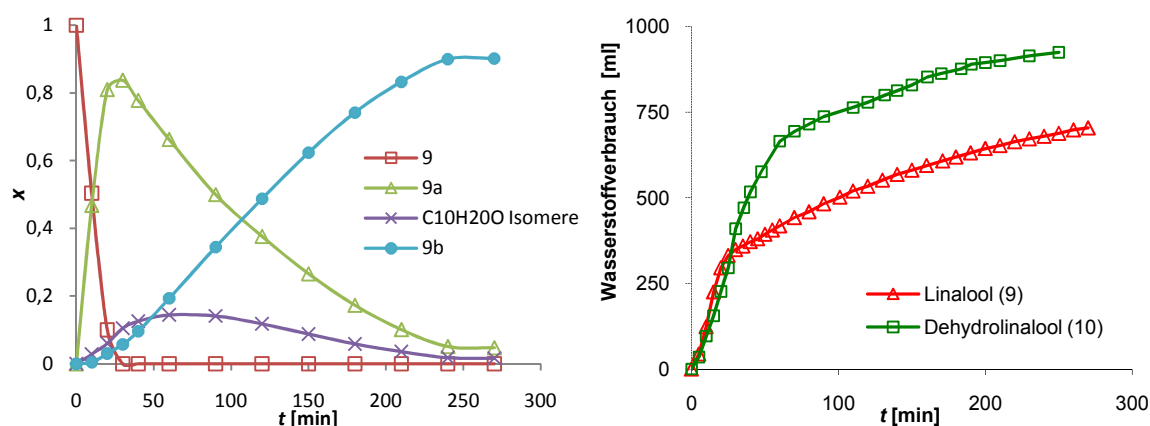
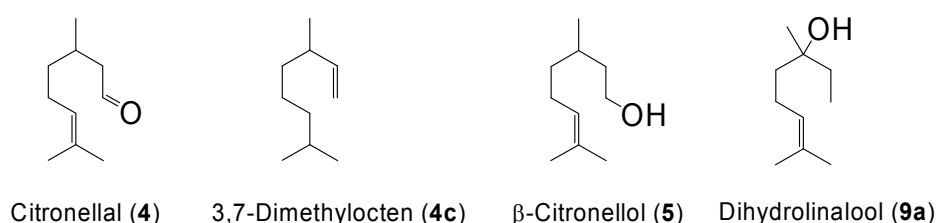


Abbildung 3.33: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Linalool sowie der Wasserstoffverbrauch für die Hydrierung von Linalool (**9**) und Dehydrolinalool (**10**; 15 mmol Edukt, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Aus dem Wasserstoffverbrauch der Hydrierung von **9** und **10** lassen sich ebenfalls Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Reduktion der verschiedenen ungesättigten Bindungen ziehen (Abbildung 3.33). Der Kurvenverlauf des Wasserstoffverbrauches, zeigt deutlich einen Knick bei 340 ml (**9**) bzw. 700 ml (**10**). Die verbrauchte Menge an Wasserstoff entspricht dem benötigten Äquivalent für die Reduktion einer Doppelbindung (**9**) bzw. zwei Doppelbindungen (**10**). Dies entspricht der Beobachtung, dass die Reduktion der C-C-Dreifachbindung (**10** zu **9a**) bzw. C-C-Doppelbindung zur Einfachbindung (**9** zu **9a**) sehr schnell verläuft (steiler Kurvenanstieg). Durch den langsameren Anstieg der Verbrauchskurve des Wasserstoffes wird deutlich, dass die Reduktion von **9a** langsamer abläuft. Das bedeutet, dass vorrangig die endständige Dreifach- bzw. Doppelbindung hydriert wird. Erst dann wird kontinuierlich die trisubstituierte, isolierte Doppelbindung im Molekül hydriert und es bildet sich das Produkt 3,7-Dimethyloctan-3-ol (**9b**). In [110]

werden Pd-Nanopartikel auf Polymeren eingesetzt. Dabei können durch Variation des Lösungsmittelgemisches (*i*-Propanol-Wasser-Gemische), des pH-Wertes und der Partikelgröße des Katalysators hohe Selektivitäten für **9a** (97-98%) erzielt werden.

Im Bezug auf bereits erhaltene Ergebnisse der Hydrierung mit Pd/TB wird ein Vergleich verschiedener Verbindungen bzw. Zwischenverbindungen erstellt, welche einen ähnlichen strukturellen Molekülaufbau vorweisen (Schema 3.19). Dabei werden die Umsätze der Verbindungen betrachtet und verglichen (Abbildung 3.34).



Schema 3.19: Substrate ähnlicher Struktur mit C-C-Doppelbindung

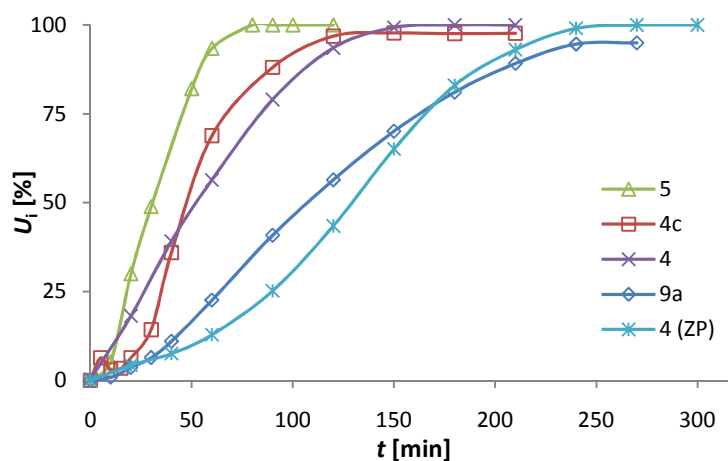


Abbildung 3.34: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_i) für die Hydrierung von Substraten ähnlicher Struktur (15 mmol Substrat, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

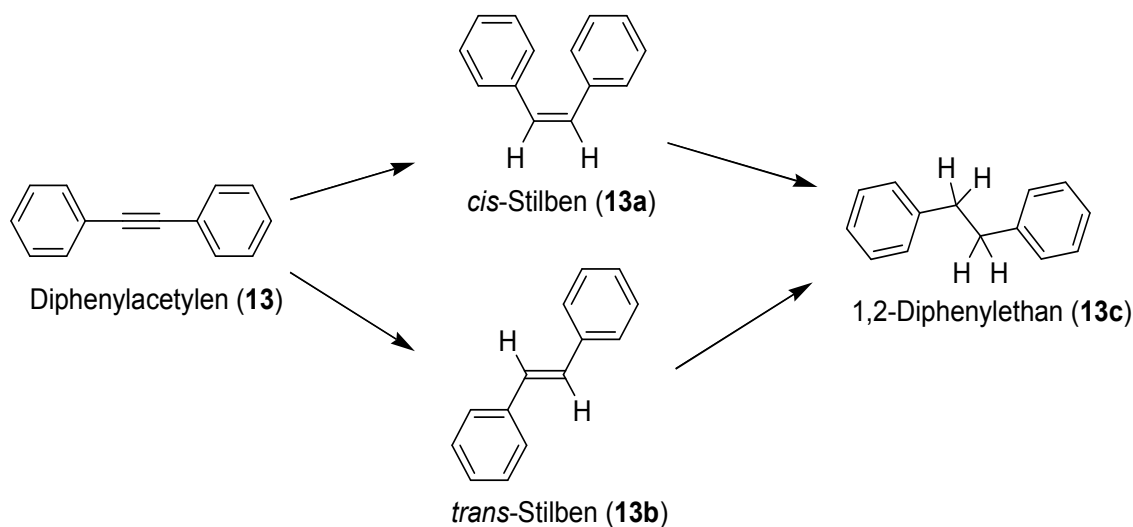
3,7-Dimethylocten (**4c**) und Dihydrolinalool (**9a**) sind direkte Zwischenprodukte bei der Hydrierung von β -Citronellen (**6**; Schema 3.12) und Linalool (**9**) bzw. Dehydrolinalool (**10**; Schema 3.18). Die Umsätze von Citronellal (**4**) werden für zwei verschiedene Versuche berechnet. Zum einen wurde **4** direkt hydriert (Abbildung 3.19), zum anderen

tritt es als Zwischenprodukt (ZP) in der Hydrierung von Citral (**2**; Abbildung 3.20 und Schema 3.6) auf. Die Auswertung zeigt, dass die Hydrierung von **5**, **4** und **4c** innerhalb von 100 min quantitativ ist. Wenn **4** als Zwischenprodukt direkt im Reaktionsverlauf reduziert wird (ZP), ist die doppelte Reaktionszeit für eine quantitative Umsetzung erforderlich.

b) Diphenylacetylen

Das Substrat Diphenylacetylen (**13**) ist ein relativ einfach strukturiertes und stabiles Molekül mit einer C-C-Dreifachbindung (

Schema 3.20). Bei der Reduktion werden als Zwischenprodukte die beiden Isomere *cis*-(**13a**) und *trans*-Stilben (**13b**) gebildet, welche im weiteren Verlauf zum Produkt 1,2-Diphenylethan (**13c**) hydriert werden. Eine Reduktion der aromatischen Ringsysteme wird mit Pd/TB unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht gefunden.



Schema 3.20: Hydrierung von Diphenylacetylen (**13**)

Die Hydrierung von **13** verläuft über die Bildung der zwei Isomere des Stilbens (Abbildung 3.35). Dabei entsteht vermehrt *cis*-Stilben (**13a**). Obwohl *trans*-Stilben (**13b**) eigentlich die thermodynamisch stabilere Verbindung ist, entsteht aus sterischen Gründen bevorzugt **13a**. Es ist anzunehmen, dass, wie in der Literatur beschrieben, die Wasserstoffanlagerung im Molekül durch *syn*-Addition an die C-C-Dreifachbindung an der

Pd-Oberfläche erfolgt, das heißt, die Bildung von **13a** bevorzugt ist [114,115]. **13a** wird mit einer Selektivität von < 80% in einem Umsatzbereich von 20-80% erhalten. Durch ein Stoppen der Reduktion können die beiden Stilben-Isomere erhalten und isoliert werden. Die vollständige Hydrierung von **13** verläuft in 60 min quantitativ zum Produkt **13c**.

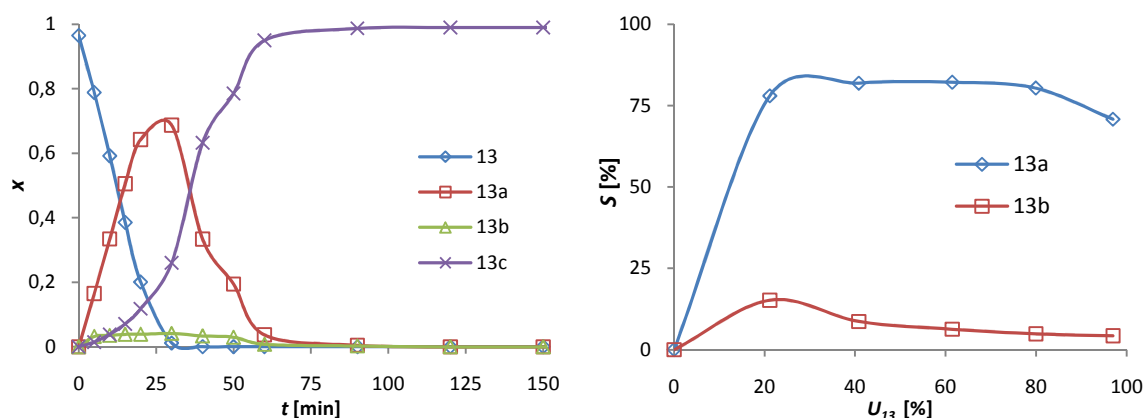


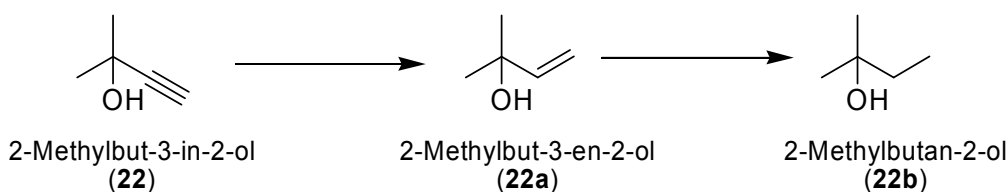
Abbildung 3.35: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) bzw. Abhängigkeit der Selektivität (S) vom Umsatz (U_{13}) für die Hydrierung von Diphenylacetylen (**13**; 15 mmol **13**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Verwendung anderer Katalysatormetalle bzw. Katalysatorsysteme eine veränderte Selektivität der Stilben-Isomere auftritt. Bei *Schüth et al.* wird durch Verwendung von mit TiCl_3 dotiertem Na_3AlH_6 eine Selektivität für **13b** von 100% erreicht [116]. Mit $\text{Ni}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Ethanol wird ebenfalls ausschließlich das *trans*-Isomer des Stilbens erhalten [117]. Eine Bildung des *cis*-Isomers wird bei der homogenen Katalyse unter Verwendung Pd-haltiger Fullerenkomplexe beobachtet [118].

c) 2-Methylbut-3-in-2-ol

Die Hydrierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol (**22**) erfolgt über 2-Methylbut-3-en-2-ol (**22a**) zum vollständig reduzierten 2-Methylbutan-2-ol (**22b**, Schema 3.21). Das gebildete Zwischenprodukt **22a** ist eine industriell wichtige Komponente und dient in der Feinchemie als Intermediat für die Synthese von Vitamin A bzw. E und Duftstoffen [66,119]. Konventionell wird **22a** über die 1952 entwickelte Lindlar-Hydrierung (Pd,

Pb/CaCO₃) hergestellt (Kapitel 2.3.5). Neuere Veröffentlichungen zeigen, dass Hydrierungen in dreiphasigen Systemen erfolgreich auf diesem Gebiet angewendet werden können. Dabei wird das Palladium auf verschiedenste Träger wie Kohlenstoff, Membranen oder Monolithe aufgebracht [66]. Das verwendete Katalysatorsystem Pd/TB soll für eine Anwendung in dem beschriebenen Bereich auf seine Selektivität hin überprüft werden.



Schema 3.21: Hydrierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol (22)

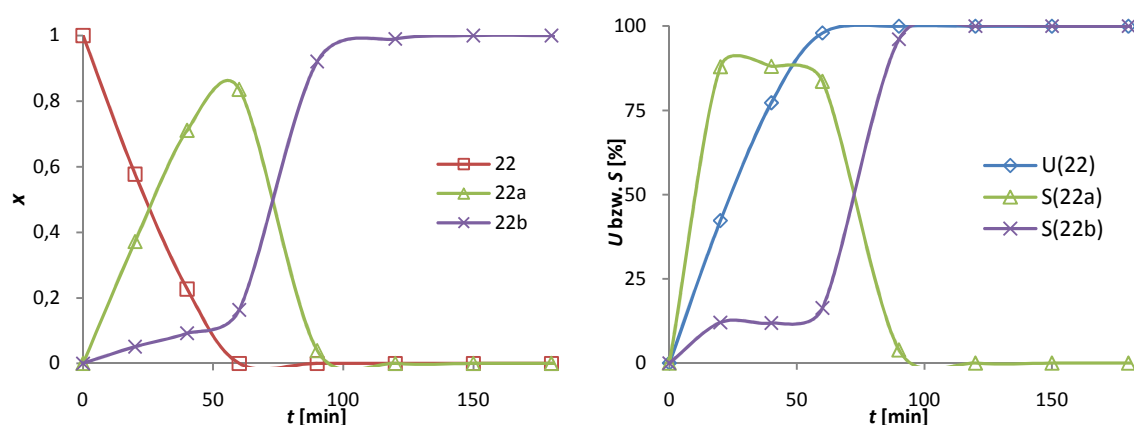


Abbildung 3.36: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x), des Umsatzes (U) und der Selektivität (S) für die Hydrierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol (22; 15 mmol 22, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die erhaltenen Ergebnisse der Hydrierung von 22 (Abbildung 3.36) zeigen, dass nach einer Reduzierung zu 22a nach einer Reaktionszeit von 120 min 22b quantitativ gebildet wird. Die Selektivität der einfach ungesättigten Verbindung 22a kann im Zeitfenster 20-60 min bei $> 80\%$ gehalten werden. Erst nach ca. 60 min beginnt der schnellere zweite Hydrierschritt und 22b entsteht. Die Selektivität zur Bildung von 22a kann durch die Verwendung kleiner Mengen an Katalysatorgift (z.B. Ethylendisulfid) erhöht werden, welches die aktiven Stellen auf der Katalysatoroberfläche blockiert und so das System

deaktiviert. So kann die Bildung der vollständig hydrierten Verbindung **22b** gehemmt werden.

3.2.4 Hydrierung von X-N Mehrfachbindungen

Im letzten Abschnitt zu der Hydrierung mit dem Katalysator Pd/TB in der Schüttelapparatur bei Standardbedingungen werden X-N-Mehrfachbindungen betrachtet. Die Verwendung solcher Verbindungen soll zeigen, inwieweit, das verwendete System Pd/TB in der Lage ist selektiv stickstoffhaltige Bindungen zu hydrieren. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei Substrate mit C-N-Doppelbindungen bearbeitet - *N*-Benzylidenanilin (**15**) und Benzaldehydoxim (**16**). Des Weiteren wurde eine Verbindung mit C-N-Dreifachbindung (Benzonitril (**18**)) sowie N-N-Doppelbindung (Azobenzen (**17**)) in die Betrachtungen einbezogen.

a) *N*-Benzylidenanilin und Benzaldehydoxim

Die zwei Substrate *N*-Benzylidenanilin (**15**) und Benzaldehydoxim (**16**) enthalten jeweils eine C-N-Doppelbindung. Bei **15** befindet sich ein Phenyl-Substituent am Stickstoff (Schema 3.3), bei **16** eine Hydroxylgruppe (Schema 3.22). Oxime sind in der organischen Synthese interessant, da sie sich leicht zum Amin reduzieren, zum Nitril dehydratisieren oder zum Nitriloxid oxidieren lassen. Sie weisen niedrige Schmelzpunkte auf und dienen der quantitativen Bestimmung von Aldehyden und Ketonen, indem der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff titriert wird [113,120]. Stickstoffhaltige Verbindungen spielen eine wichtige Rolle in der organischen Synthese. Die bei der Hydrierung entstehenden Amine sind Zwischenstufen und Produkte in der Färbchemie und Düngemittelindustrie, bei der Herstellung von Fasern und in der Pharmazeutische Industrie [121].

Die quantitative Hydrierung von **15** verläuft kontinuierlich über einen Zeitraum von 250 min (Abbildung 3.37). Es bildet sich das Produkt *N*-Benzylanilin (**15a**), wobei ein geringer Teil von **15a** (2-3%) zu Toluol (**15b**) und Anilin (**15c**) abgebaut wird. Diese Nebenprodukte entstehen durch die Spaltung der C-N-Bindung von **15a**. Verbindung **15** ist ähnlich aufgebaut wie die im Rahmen der Hydrierung verwendete Modellsubstanz Benzalacetophenon (**1**, Schema 3.1). Bei einem Vergleich der Reduktion von **1** und **15** zeigt sich, dass die quantitative Umsetzung von **1** nach 210 min (Abbildung 3.3) vollständig ist und keine Zersetzungsprodukte von **1a** gefunden werden. Damit zeigt die

Gegenüberstellung, dass die Hydrierung von **1** schneller abläuft als die Reduktion von **15** und die C-C-Bindung in **1a** wesentlich stabiler ist. Ein Grund für die geringere Aktivität von Pd/TB gegenüber **15** könnte der enthaltene Stickstoff sein, der zu einer teilweisen Vergiftung des Katalysators führt.

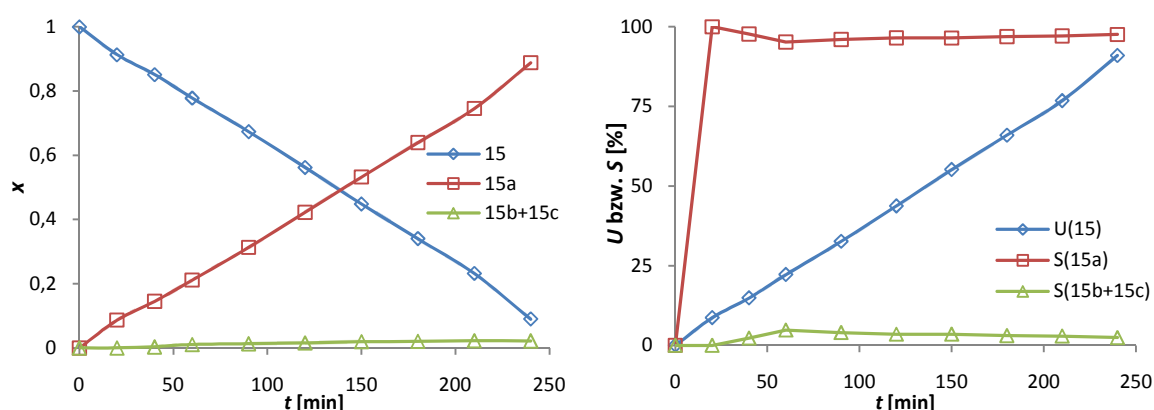
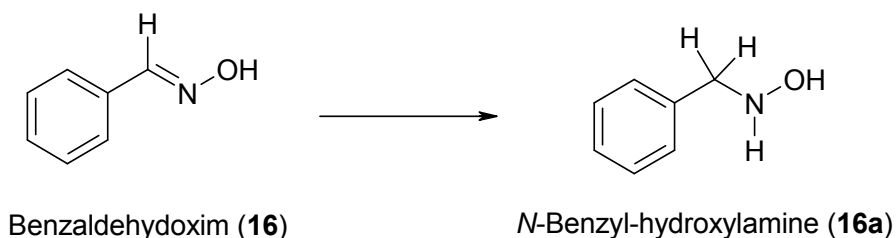


Abbildung 3.37: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) und Umsatzes (U) für die Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin (**15**) und die Selektivität (S) der Produkte (15 mmol **15**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

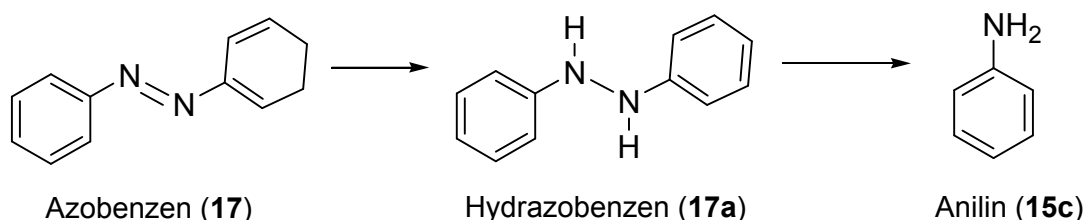
Benzaldehydoxim (**16**, Schema 3.22) unterscheidet sich von **15** durch eine Hydroxylgruppe am Stickstoffatom. Es konnte unter den gewählten Bedingungen der Hydrierung (RT, p_{atm}) mit dem Katalysator Pd/TB keine Umsetzung von **16** zu **16a** oder einem anderen Reduktionsprodukt beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass durch die Wahl härterer Reaktionsbedingungen (Erhöhung von Druck und/oder Temperatur) eine Umsetzung erfolgt.



Schema 3.22: Hydrierung von Benzaldehydoxim (**16**)

b) Azobenzen

Azobenzen (**17**) ist das Stickstoffanalogon zu Stilben und enthält eine N-N-Doppelbindung (Schema 3.23). **17** ist Grundsubstanz der Azofarbstoffe und besitzt das Grundchromophor -N=N-. **18** kann als *E*- und *Z*-Form auftreten. Durch Licht kann die energieärmere *E*-Form in die energiereichere *Z*-Form umgelagert werden, dagegen entsteht durch Erhitzen die energieärmere *E*-Form. Die Auswertung der Ergebnisse der Hydrierung von **17** erfolgte mittels UV-Vis-Messungen. Auswertungen der GC-FID-Spektren haben gezeigt, dass Hydrazobenzen (**17a**) sehr schnell zu Anilin (**15c**) zerfällt und somit eine quantitative Analytik nicht möglich ist. Des Weiteren sollten die erhaltenen Proben der Hydrierung relativ zeitnah vermessen werden, da **17a** weiter zu **15c** zerfällt.

**Schema 3.23:** Hydrierung von Azobenzen (**17**)**Tabelle 3.6:** Erhaltene Absorbanzen für die Hydrierung von Azobenzen (**17**; 15 mmol **17**, 0,4 g Pd/TB, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

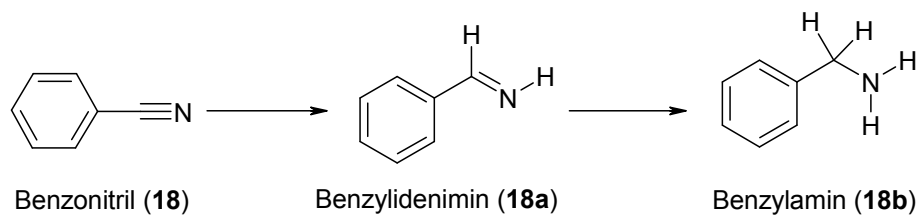
Zeit [min]	Absorbanz 17 bei 317 nm *	Absorbanz 17a (A_1) bei 251 nm *	Absorbanz 15c (A_2) bei 290 nm *	Verhältnis A_1/A_2
0	4,338	-	-	-
20	1,551	-	-	-
40	0,591	13,853	8,732	1,586
60	0,459	16,579	10,933	1,516
90	0,411	18,087	12,521	1,445
120	0,403	16,392	11,028	1,486
150	0,286	16,035	10,662	1,504
180	0,226	15,597	10,248	1,522
210	0,196	15,270	9,948	1,535

* λ_{max} der entsprechenden Verbindung

Bei Auswertung der UV-Vis-Spektren wurden die maximalen Wellenlängen (λ_{max}) verwendet, da sie charakteristisch für die jeweilige Verbindung sind (Tabelle 3.6) [122,123]. Die erhaltenen Absorbanzen sind proportional zur Konzentration der jeweiligen Substanz. Durch die Auswertung der Absorbanzen bei entsprechenden Wellenlängen können Aussagen zum Umsatz von **17** sowie der Bildung von **17a** bzw. **15c** getroffen werden. Die Absorbanz von **17** nimmt über die Zeit ab, das heißt, es findet eine Umsetzung statt. Aufgrund von Überlagerungen mit dem Edukt können die Absorbanzen von **17a** und **15c** erst ab der dritten Probe (40 min) ermittelt werden. Die Absorbanz von **17a** nimmt bis zu einer Zeit von 90 min zu und beginnt sich dann wieder zu verringern. Die Abnahme der Konzentration von **17a** liegt begründet in einer verstärkten Spaltung der N-N-Bindung und der Bildung von **15c**. Die Absorbanzen von **15c** unterliegen Schwankungen, da die Überlappung der Spektren eine genauere Auswertung schwierig macht. Schlussendlich können die Auswertungen nur oberflächlich erfolgen, da durch Überlagerungen der Absorbanzen, genaue Bestimmungen nicht möglich sind.

c) Benzonitril

Als Substrat mit C-N-Dreifachbindung wurde Benzonitril (**18**) ausgewählt (Schema 3.24). **18** dient als Lösungsmittel und als Ausgangsstoff zahlreicher chemischer Synthesen. Benzylamin (**18b**) ist ein wichtiges Intermediat zur Arzneimittelherstellung und ein Absorbens für Kohlenstoffdioxid [77]. Es ist bekannt, dass Nitrile katalytisch (heterogen und homogen) zu primären Aminen reduziert werden können, unter Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Es können verschiedene sekundäre und tertiäre Amine und Imine entstehen [124]. Dabei werden Reduktionen von **18** meist unter erhöhtem Druck (> 10 bar) und Temperatur (> 50 °C) durchgeführt. Die von uns gewählten Reaktionsbedingungen sind zu mild, um eine Umsetzung von **18** zu erzielen. Es konnte kein Wasserstoffverbrauch oder Produkte im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.



Schema 3.24: Hydrierung von Benzonitril (**18**)

3.3 Hydrierungen mit dem beschichtetem Trägersystem TRISOPERL[®]

Nach ausführlicher Darstellung der Verwendung des Katalysatorsystems Pd/TB (Kapitel 3.2) folgen in den nächsten Kapiteln Ergebnisse und Auswertungen zu weiteren neuartigen Katalysatoren. Dabei erfolgt ein Wechsel des porösen Trägersystems TRISOPOR[®] (TB) zu TRISOPERL[®] (TP). Wie bereits in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, unterscheiden sich die zwei porösen Gläser lediglich in ihrer äußeren Geometrie, dagegen sind chemische Zusammensetzung, spezifische Oberfläche und Porenstruktur sehr ähnlich (Tabelle 3.1). Bisher wurden die verwendeten Träger nur mit Pd beschichtet und dann als Katalysatorsysteme eingesetzt. Daraufhin wurden weitere Metalle ausgewählt und mittels Nass auf der Trägeroberfläche verankert.

Tabelle 3.7: Metallverbindungen zur Beschichtung des Trägers TRISOPERL[®] (TP)

Metallverbindungen	Katalysator (M/TP)
Pd(OAc) ₂	Pd/TP
PdCl ₂	Pd-A/TP
Ce(acac) ₃ + Pd(OAc) ₂	Ce/Pd/TP(I)
Ce(acac) ₃ / Pd(OAc) ₂	Ce/Pd/TP(II)
Pt(acac) ₂	Pt/TP
RhCl ₃ *xH ₂ O	Rh/TP
Rh(acac) ₃	Rh-A/TP
RuCl ₃ *xH ₂ O	Ru/TP
Ru(acac) ₃	Ru-A/TP
Ir(acac) ₃	Ir/TP
Co(acac) ₃	Co/TP
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Ni/TP
Ag(acac-F ₆) (COD)	Ag/TP
HAuCl ₄ *3H ₂ O	Au/TP
Fe(acac) ₃	Fe/TP

Die verwendeten Metallverbindungen, die als Precursoren zur Beschichtung eingesetzt wurden und die erhaltenen Katalysatoren finden sich in Tabelle 3.7. Das Vorgehen bei der Nassimprägnierung sowie Besonderheiten bei der Herstellung einiger Katalysatoren finden

sich im Kapitel 5.3. Dabei ist von Interesse, wie sich die Metalle auf dem porösen Glas im Herstellungsprozess und in den Hydrierreaktionen verhalten. Alle hergestellten Katalysatoren mit porösem Glas als Träger haben eine Metallbeladung von $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$, da so eine bessere Vergleichbarkeit der Systeme untereinander gewährleistet ist.

Die neuartigen Katalysatoren auf Basis poröser Glaträger wurden in der Flüssigphasenhydrierung von drei verschiedenen Substraten getestet. Dabei wurden Verbindungen ausgewählt, die sowohl C-C-Doppelbindungen als auch Carbonylbindungen und aromatische Doppelbindungen besitzen. Zu den ausgewählten Substraten gehören Benzalacetophenon (**1**, Schema 3.1), *E/Z*-Citral (**2**, Schema 3.7) und Verbenon (**3**, Schema 3.2). Des Weiteren werden in diesem Abschnitt zwei neue Apparaturen vorgestellt, in denen Hydrierungen in Flüssigphase durchgeführt werden. Neben der herkömmlichen Schüttelapparatur (Kapitel 5.4.1) werden Versuche in einem neuen Reaktorsystem im Mikrowellengerät (Kapitel 5.4.2) durchgeführt. Die dritte verwendete Apparatur ist ein kommerziell erhältlicher Stahlautoklav (Kapitel 5.4.3). Mit der Wahl dieser drei Apparaturen konnte ein breites Spektrum an verschiedenen Reaktionsparametern, wie Druck und Temperatur abgedeckt (Tabelle 3.8) und in den gewählten Reaktionen getestet werden.

Tabelle 3.8: Druck- und Temperaturparameter für die verwendeten Apparaturen

	Temperaturbereich	Druckbereich
Schüttelapparatur	22-24 °C (RT)	~ 1 bar (p_{atm})
Mikrowellenapparatur	22-50 °C	4-8 bar
Stahlautoklav	22-24 °C (RT)	10-50 bar

Die analytischen Auswertungen aller drei Apparaturen machte schnell deutlich, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen folgende Katalysatoren keine Hydrierung der Substrate **1**, **2** bzw. **3** zeigen: Ag/TP, Fe/TP, Co/TP und Ni/TP. Deshalb wird auf diese vier Katalysatoren in den folgenden Kapiteln nicht weiter eingegangen. Diese Katalysatormetalle benötigen meist Reaktionstemperaturen $> 50 \text{ °C}$ in Verbindung mit erhöhten Wasserstoffpartialdrücken ($> 10 \text{ bar}$), um aktiviert zu werden. Des Weiteren

zeigen nickel- bzw. silberhaltige Systeme oftmals nur sehr feinverteilt eine katalytische Wirkung [125,126,127].

3.3.1 M/TP katalysierte Hydrierungen in der Schüttelapparatur

Der erste Teil des Kapitels 3.3 beschäftigt sich mit Hydrierungen in der Flüssigphase in der Schüttelapparatur. Wie bereits beschrieben (Kapitel 3.1 und 3.2) werden die Reaktionen hier bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) durchgeführt. Ethylacetat dient als Lösungsmittel und das poröse Glas TRISOPERL[®] (TP) als Trägermaterial für die verschiedenen Katalysatoren. Erste Betrachtungen sollen zeigen, ob sich andere Metalle, imprägniert auf porösem Glas, ebenso wie Palladium für Reduktionen eignen. Als Substrate wurden **1**, **2** und **3** eingesetzt und als Reaktionszeit 240 min festgelegt, um Ergebnisse besser vergleichen und bewerten zu können. Alle verwendeten Katalysatoren haben eine Metallbeladung von 0,09 mmol g⁻¹.

Da, wie in Tabelle 3.8 gezeigt, die Reaktionen unter RT und p_{atm} ablaufen, konnten bei den Katalysatoren Rh/TP, Ru/TP, Ru-A/TP, Au/TP und Ir/TP keine Hydrierung der Substrate **1**, **2** und **3** beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit Resultaten aus der Literatur, wobei Ru-, Au- und Ir-haltige Katalysatoren hohe Drücke (> 10 bar) und hohe Temperaturen (> 50 °C) benötigen, um katalytisch aktiv zu werden [41,128].

Eine Hydrierung der Substrate **1-3** kann mit den Katalysatoren Pd/TP, Pd-A/TP, Pt/TP, Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) erreicht werden (Abbildung 3.38). Mit dem Katalysator Rh-A/TP wird nur für das Substrat **2** eine Reduktion beobachtet.

a) Benzalacetophenon

Beim Vergleich der zeitabhängigen Umsätze zeigt sich eine quantitative Umwandlung von **1** für alle Systeme außer Pd-A/TP. Die niedrigere Aktivität von Pd-A/TP liegt womöglich an der Metallverbindung (PdCl₂), die als Pd-Quelle diente. Da beim Herstellungsprozess eine Calcinierung unter der Zersetzungstemperatur (Tabelle 5.6) von PdCl₂ erfolgt, bleiben Reste von Chlorid auf der Katalysatoroberfläche zurück. Dies führte wahrscheinlich zu

einer teilweisen Vergiftung der aktiven Zentren und zu einer verminderten katalytischen Aktivität. Für alle Katalysatoren (außer Pt/TP) ist 1,3-Diphenylpropanon (**1a**; Schema 3.1) das einzige Produkt, das heißt, die Systeme reduzieren chemoselektiv die C-C-Doppelbindung. Ein Einfluss auf die Produktverteilung von Cer in den Pd-haltigen Katalysatoren Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) wurde nicht beobachtet. Der Pt-haltige Katalysator hydriert unter den gewählten Reaktionsbedingungen neben der C-C-Doppelbindung ebenfalls die Carbonylgruppe und es bildet sich 1,3-Diphenylpropanol (**1b**; Abbildung 3.39). Ab einer Reaktionszeit von 60 min beginnt die Bildung von **1b** aus **1a** und nach 240 min findet man eine quantitative Umsetzung zu **1b**. Dehydratisierungsprodukte bzw. eine Reduktion der aromatischen Doppelbindungen wurde nicht gefunden.

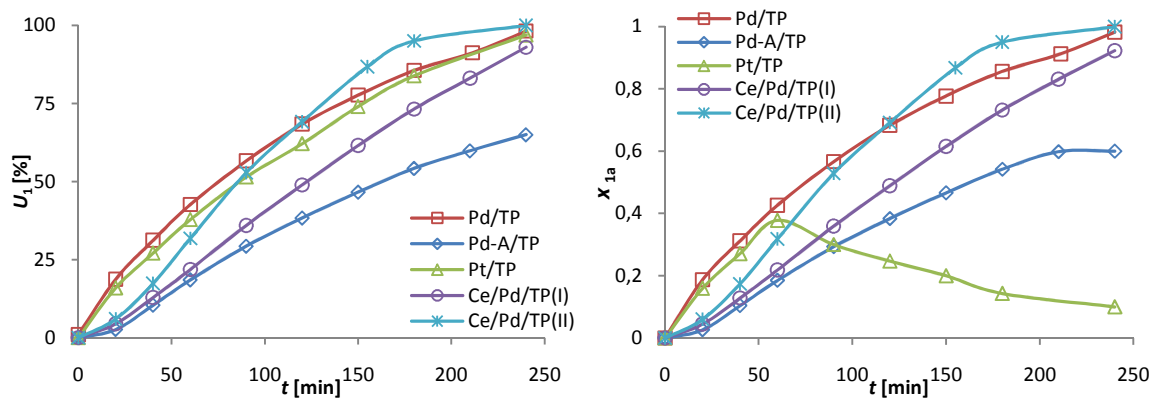


Abbildung 3.38: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_1) bzw. des Molenbruchs (x_{1a}) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**; 15 mmol **1**, 0,4 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

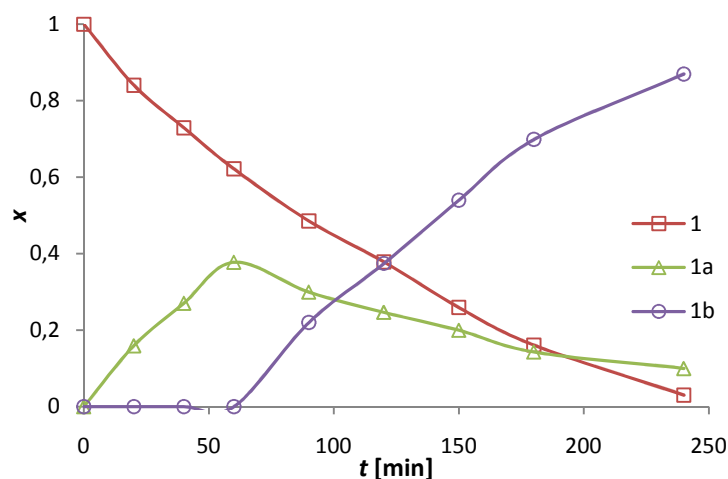


Abbildung 3.39: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit Pt/TP (vgl. Schema 3.1; 15 mmol **1**, 0,4 g Pt/TP, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

b) *E/Z*-Citral

Als zweites Substrat wurde *E/Z*-Citral (**2**; Schema 3.7) gewählt, da es wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ein wichtiges Terpenoid aus dem Bereich der Feinchemie ist. Dabei ist besonders die Bildung des einfach hydrierten Zwischenproduktes – Citronellal (**4**) – interessant. Abbildung 3.40 zeigt die erhaltenen Umsätze für **2** sowie die Selektivität für **4** für die verschiedenen Katalysatoren.

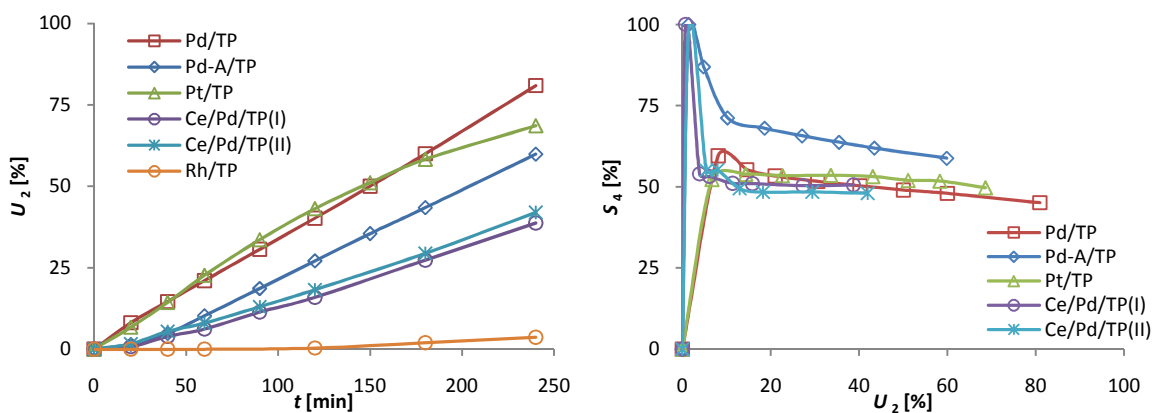


Abbildung 3.40: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_2) bzw. Abhängigkeit der Selektivität (S_4) vom Umsatz (U_2) für die Hydrierung von Citral (**2**; 15 mmol **2**, 0,4 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Tabelle 3.9: Vergleich der maximalen Selektivitäten ($S_{\max,4}$) und der Umsätze (U_2) für die Hydrierung von Citral (**2**) mit verschiedenen Katalysatorsystemen (15 mmol **2**, 0,4 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Katalysator	$S_{\max,4}$ [%]	U_2 [%]	t [min]
Pd/TP	60	8	20
Pd-A/TP	87	5	40
Ce/Pd/TP(I)	53	6	60
Ce/Pd/TP(II)	57	8	60
Pt/TP	54	14	40
Rh/TP	80	4	240

Im gewählten Reaktionszeitraum von 240 min wird **2** durch keinen der verwendeten Katalysatoren quantitativ hydriert. Pd/TP, Pd-A/TP und Pt/TP zeigen Umsätze im Bereich von 50-80%, wobei Pd/TP die höchste katalytische Aktivität besitzt. Die beiden Ce-haltigen Katalysatoren zeigen eine nahezu identische Aktivität. Rh/TP zeigt unter den gewählten Reaktionsparametern kaum reduzierende Wirkung, welche durch eine Anhebung von Druck und Temperatur gesteigert werden kann. Alle Katalysatoren zeigen zu Beginn hohe Selektivitäten zu **4**, dabei aber nur niedrige Umsätze von **2** (Tabelle 3.9). In einem Umsatzbereich von 20-40% wird für alle Katalysatoren eine Selektivität von ca. 50% erhalten. Die Abnahme von S_4 kann durch die Bildung von Isomeren von **4** (**4a**) und die Folgereaktion zu **4b** erklärt werden (vgl. Schema 3.7). Die Dehydratisierungsprodukte von **4b** werden nur bei Einsatz von Pt/TP gefunden (Abbildung 3.41). Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt parallel zum ersten bzw. zweiten Hydrierschritt. Der Gehalt an Dehydratisierungsprodukten (**4c-f**) ist im gesamten Reaktionsverlauf höher als der Gehalt an **4b**, dabei erfolgt die Reaktion über eine Wasserabspaltung von **4c** zu **4d** mit anschließendem Kettenabbau zu **4e** und **4f**.

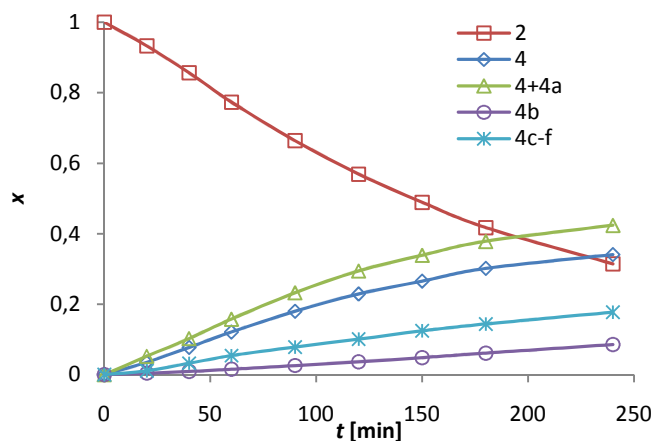


Abbildung 3.41: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Citral (**2**) mit Pt/TP (vgl. Schema 3.6; 15 mmol **2**, 0,4 g Pt/TP, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

c) Verbenon

Zu den bicyclischen Terpenoiden gehört das Substrat Verbenon (**3**; Schema 3.2). Durch die Verwendung verschiedener Metalle auf dem porösen Glasträger sollen die Selektivitäten bzw. die katalytische Aktivität der Systeme bei der Reduktion von **3** verglichen werden. Bei der Hydrierung mit einem Pd-haltigen Katalysator (Kapitel 3.2.1) wurde gezeigt, dass es zu einer schnellen selektiven Hydrierung der C-C-Doppelbindung kommt und unter den Reaktionsbedingungen keine Reduktion der Carbonylgruppe beobachtet wurde.

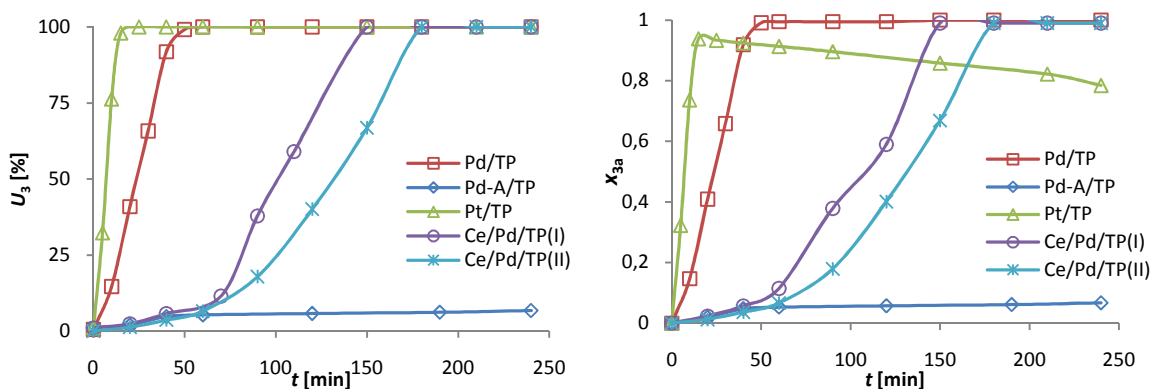


Abbildung 3.42: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_3) bzw. des Molenbruchs (x_{3a}) für die Hydrierung von Verbenon (**3**; 15 mmol **3**, 0,4 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

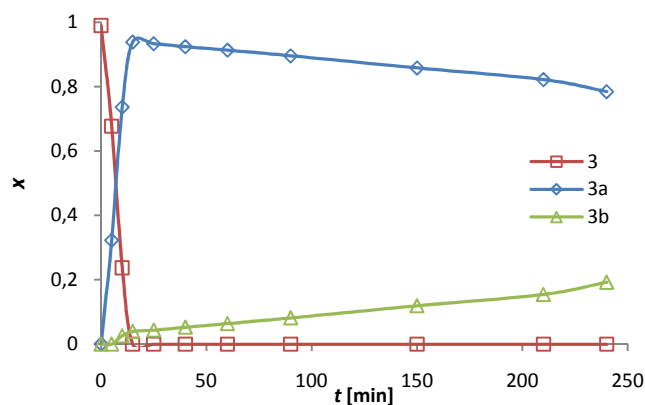


Abbildung 3.43: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs (x) für die Hydrierung von Verbenon (**3**) mit Pt/TP (vgl. Schema 3.2; 15 mmol **3**, 0,4 g Pt/TP, 60 ml AcOEt, RT, p_{atm})

Die mit den verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 3.42) machen deutlich, dass für alle Systeme außer Pd-A/TP in einer Zeit von < 180 min quantitative Umsätze von **3** erreicht werden, wobei der Pt-haltige Katalysator sehr reaktiv ist (U_{max} < 15 min). Die Verwendung der Katalysatoren (Pd/TP, Pd-A/TP, Ce/Pd/TP(I), Ce/Pd/TP(II)) führt zu einer chemoselektiven Bildung von Verbanon (**3a**). Dagegen führt die hohe Aktivität von Pt/TP zu einer Reduktion der Carbonylgruppe in **3a** und es bildet sich Verbanol (**3b**, Abbildung 3.43). Die Hydrierung der Carbonylgruppe verläuft wesentlich langsamer als die Reduzierung der C-C-Doppelbindung. Die beiden Katalysatoren Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) weisen ähnliche Kurvenverläufe auf, was bedeutet, dass der unterschiedliche Herstellungsprozess dieser zwei Katalysatoren (Kapitel 5.3) auf die Hydrierung von **3** keinen Einfluss hat. Des Weiteren zeigt der Vergleich mit Pd/TP, dass durch die Verwendung von Ce die katalytische Aktivität herabgesetzt wird und keine Änderung in der Selektivität auftritt. Die geringe Aktivität bei der Hydrierung mit Pd-A/TP ist, wie schon für **1** beschrieben, auf mögliche chlorhaltige Rückstände auf der Oberfläche des Katalysators zurückzuführen.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung zeigt sich, dass alle verwendeten Katalysatoren außer Pt/TP chemoselektiv die C-C-Doppelbindungen in den Substraten **1-3** hydrieren. Die Carbonylgruppe wurde nur mit dem Pt-haltigen System reduziert. Die Zugabe von Ce zu mit Pd-beschichteteten porösen Gläsern führt zu keiner Veränderung der Hydrieselektivität, aber zu einer Verringerung der Aktivität des Katalysators und damit zu längeren

Reaktionszeiten. Bei der Herstellung von Pd-Katalysatoren mit dem Precursor PdCl_2 bleiben Verunreinigungen auf der Trägeroberfläche zurück, welche sich negativ auf die Hydrieraktivität auswirken.

3.3.2 M/TP katalysierte Hydrierungen in der Mikrowellenapparatur

Die im vorherigen Kapitel 3.3.1 beschriebenen Versuche in der Schüttelapparatur haben gezeigt, dass unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen (RT, p_{atm}) nur ein Teil der Katalysatoren aktiv ist. Deshalb wurde die Hydrierung der ausgesuchten Substrate Benzalacetophenon (**1**; Schema 3.1), *E/Z*-Citral (**2**; Schema 3.7) und Verbenon (**3**; Schema 3.2) in eine Mikrowellenapparatur übertragen, in welcher Versuche unter höheren Temperaturen und Drücken (bis 8 bar) möglich sind. Die Versuche wurden im QRS (**Q**uartz-**R**eaktor-**S**ystem) im Mikrowellengerät „MultiSynth“ (MLS, Leutkirch) durchgeführt (Kapitel 5.4.2). Im Unterschied zur Schüttelapparatur, wo eine Durchmischung der Reaktionslösung durch horizontales Schütteln erfolgte, wird im QRS eine Durchmischung mittels Magnetrührung erreicht. Des Weiteren wird der als Reduktionsreagenz dienende Wasserstoff nicht über die Reaktionslösung gelegt, sondern durch diese mit einem kontinuierlichen Fluss von $0,2 \text{ ml min}^{-1}$ hindurch geleitet, wodurch eine erhebliche Verbesserung des Massetransportes und der Vermischung erreicht wurde. Die gewählte Ansatzgröße von 7,5 mmol Substrat (0,2 g Katalysator, 30 ml AcOEt) entspricht genau der Hälfte der Versuche in der Schüttelapparatur, da das Reaktorvolumen des QRS für den größeren Ansatz nicht ausreichen würde. Die Flüssigphasenhydrierungen wurden bei Temperaturen bis 50 °C und Drücken bis 8 bar durchgeführt. Als Reaktionszeit wurden 40 min gewählt, da so eine ausreichende Aktivierungszeit für den Katalysator vorhanden und die Zeitspanne für einen Mikrowellenversuch noch vertretbar war. Als Katalysatoren wurden wie bisher die mit verschiedenen Metallen beschichteten porösen Glaträgern verwendet, wobei diese Versuche zeigen sollen, welchen Einfluss Erhöhungen von Temperatur und Druck haben.

Es konnte für keines der Substrate (**1-3**) eine Reduktion mit den Katalysatoren Ru/TP, Ru-A/TP, Ir/TP und Au/TP gefunden werden. Die Gründe liegen, wie bereits in Kapitel 3.3.1 besprochen an zu niedrigen Temperaturen oder Drücken während der Reaktion.

a) Benzalacetophenon

Die ersten Reaktionen wurden mit dem Modellsubstrat **1** durchgeführt. Der Vergleich der katalytischen Aktivität der verschiedenen Katalysatoren bei zwei Temperaturen (RT und 50 °C) kann dem folgenden Umsatzdiagramm entnommen werden (Abbildung 3.44). Für

alle Katalysatoren außer Pd-A/TP werden bei einer Temperatur von 50 °C (40 min, 8 bar) quantitative Umsätze von **1** erhalten. Reduktionen bei RT (22-24 °C) sind nur mit dem Katalysator Ce/Pd/TP(I) annähernd quantitativ im Gegensatz zu vergleichenden Versuchen in der Schüttelapparatur (Kapitel 3.3.1). Besonders bei den Rh-haltigen Systemen Rh/TP und Rh-A/TP führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem starken Anstieg der Umsätze von **1**. Die Katalysatoren Pd/TP, Pd-A/TP sowie Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) hydrieren chemoselektiv die C-C-Doppelbindung und es entsteht ausschließlich **1a**. Die Rh- und Pt-haltigen Systeme zeigen des Weiteren eine Reduktion der Carbonylgruppe, wobei 2-4% **1b** gefunden werden [91]. Ein Angriff auf die aromatischen Doppelbindungen in **1** kann für die verwendeten Katalysatoren unter den gewählten Reaktionsbedingungen (8 bar, RT bzw. 50 °C) nicht erreicht werden.

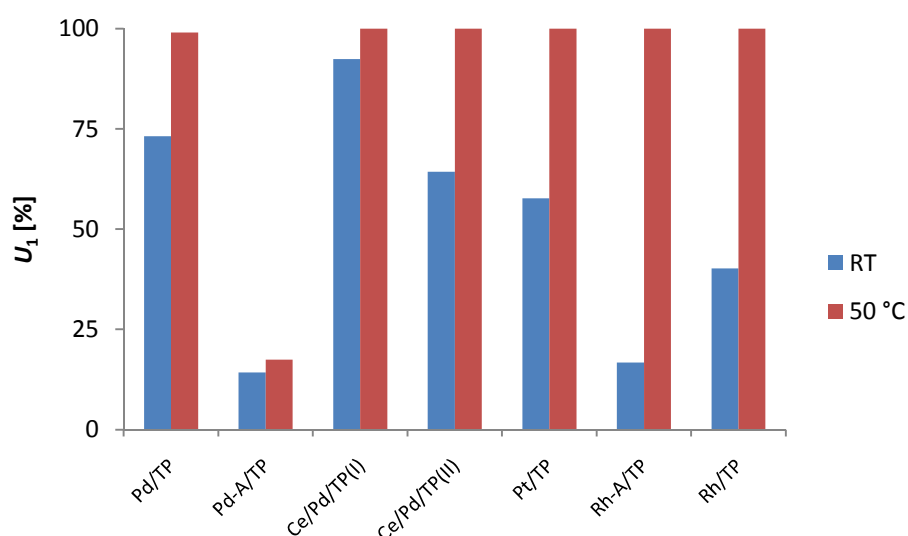


Abbildung 3.44: Umsatz (U_1) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei RT bzw. 50 °C (8 bar, 40 min; 7,5 mmol **1**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt)

Im Weiteren wurde der Pd-haltige Katalysator Pd/TP für Hydrierungen von **1** in Flüssigphase unter Variation von Reaktionsparametern eingesetzt. Dabei wurde die Reduktion zeitabhängig bei zwei Drücken (4 und 6 bar) sowie zwei Temperaturen (40 und 50 °C) durchgeführt (Abbildung 3.45). Zu Beginn laufen die Hydrierungen noch unabhängig vom Druck ab, da sowohl bei 40 °C als auch bei 50 °C (bei $t = 10$ min) nahezu

gleiche Umsätze für den ausgewählten Druck erreicht werden. Erst im weiteren Reaktionsverlauf wirkt sich die Druckerhöhung auf den Verlauf des Umsatzes aus und es kommt zu einer schnelleren Reduktion von **1** zu **1a**. 6 bar und 50 °C führen bereits nach 20 min zu quantitativen Umsätzen von **1**. Dieser Vergleich zeigt, dass mit einer Erhöhung der Parameter Druck und Temperatur Hydrierungen mit Pd/TP quantitative Umsätze in kürzeren Zeitspannen erhalten werden. Dabei bleibt die chemoselektive Bildung von **1a** bei allen Variationen der Parameter erhalten, das heißt, die Reduktion der Carbonylgruppe wurde nicht beobachtet.

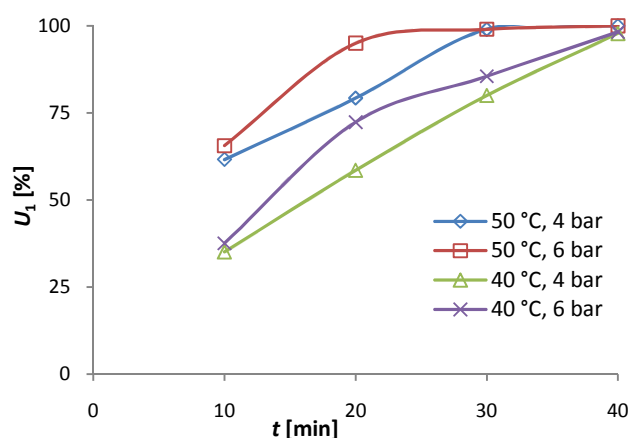


Abbildung 3.45: Zeitabhängigkeit des Umsatzes (U_I) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit Pd/TP bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (7,5 mmol **1**, 0,2 g Pd/TP, 30 ml AcOEt)

b) *E/Z*-Citral

Als Reaktionszeit für die Hydrierung von **2** im QRS wurden ebenfalls 40 min und ein Druck von 8 bar gewählt (Abbildung 3.46). Wie schon in Kapitel 3.2.1 beschrieben, läuft die Reduktion über die Bildung von Citronellal (**4**) und seine Isomere (**4a**) zum 3,7-Dimethyloctanal (**4b**; Schema 3.7). Nur für den Katalysator Pt/TP wird <5% 3,7-Dimethylocten (**4c**) und 2,6-Dimethyloctan (**4d**) gebildet, das heißt, es findet eine Hydrierung der Carbonylgruppe mit anschließender Dehydratisierung statt. Dabei konnten mit Pd/TP, Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) annähernd quantitative Umsätze von **2** bei RT erzielt werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C wirkt sich nicht bei allen Katalysatoren positiv auf die katalytische Aktivität aus, da die Umsätze mit steigender

Temperatur geringer werden. Eine Begründung kann die Bevorzugung von Folgereaktionen sein (z.B. mit Pt/TP). Der Katalysator Pd-A/TP zeigt akzeptable Umsätze für **2** im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Hydrierung von **1** (Abbildung 3.44). Dabei scheinen vermutlich noch aus dem Herstellungsprozess mit PdCl₂ vorhandene Chlor-Reste die Reduktion von **2** weniger zu stören. Die Katalysatoren Pt/TP, Rh/TP und Rh-A/TP zeigen nur geringe katalytische Aktivität mit Umsätzen < 25%.

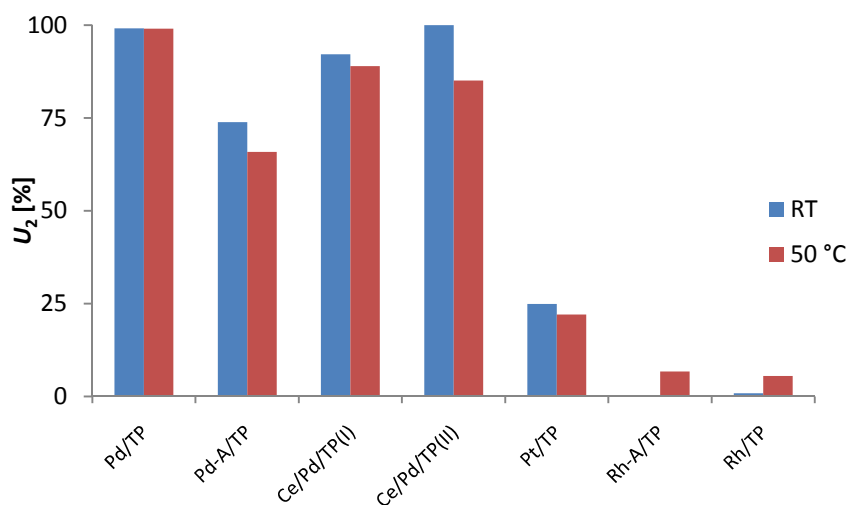


Abbildung 3.46: Umsatz (U_2) für die Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei RT bzw. 50 °C (8 bar, 40 min, 7,5 mmol **2**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt)

Für den Katalysator Pd/TP wurde eine Variation von Reaktionszeit und Druck durchgeführt. Die Erhöhung der Reaktionszeit bzw. des Drucks führt zu einer Steigerung des Umsatzes von **2**, der bei 8 bar und 40 min quantitativ ist (Abbildung 3.47). Die Steigerung der Umsätze geht einher mit einer Verminderung der Selektivität von **4** durch die vermehrte Bildung von **4a** und **4b**.

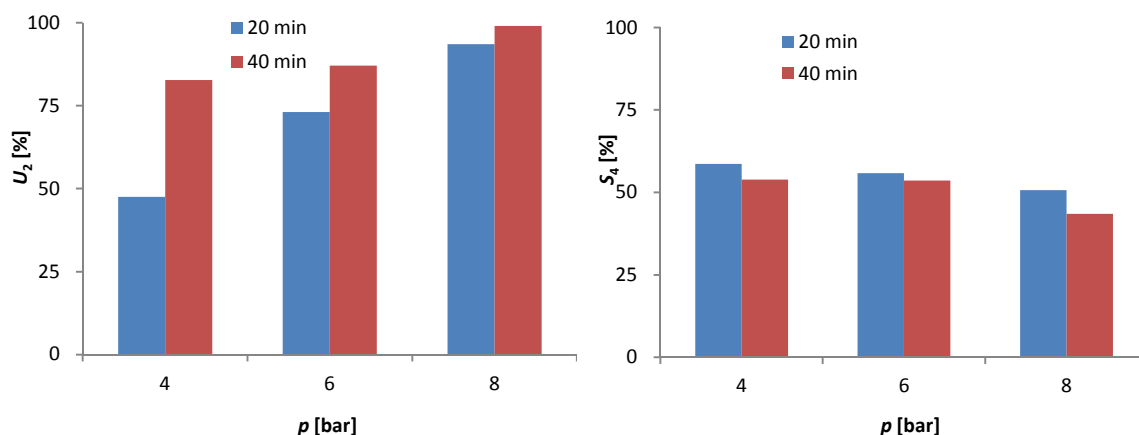


Abbildung 3.47: Druckabhängigkeit des Umsatzes (U_2) für die Hydrierung von Citral (**2**) mit Pd/TP bei zwei verschiedenen Reaktionszeiten sowie die resultierende Selektivität (S) von Citronellal (**4**, 7,5 mmol **2**, 0,2 g Pd/TP, 30 ml AcOEt, RT)

c) Verbenon

Bei der Hydrierung von **3** (Schema 3.2) im QRS wurden für die Katalysatoren Pd/TP, Pd-A/TP sowie die Ce-haltigen Palladiumkatalysatoren ausschließlich Verbanon (**3a**) erhalten, das heißt, es erfolgt hier eine chemoselektive Hydrierung der C-C-Doppelbindung. Für alle Systeme außer Pd-A/TP findet man nahezu quantitative Umsätze bei RT bzw. 50 °C und 8 bar Wasserstoffdruck (Abbildung 3.48). Die Katalysatoren Pt/TP, Rh/TP und Rh-A/TP haben die katalytische Aktivität die Carbonylgruppe zu reduzieren. Es bildet sich bei Pt/TP bis zu 15% Verbanol (**3b**). Anschließend erfolgt eine Dehydratisierung und man findet das Terpenoid *trans*-Pinan (**3d**; < 5%). Bei den Rh-haltigen Systemen wird nur **3b** (< 4%) gefunden.

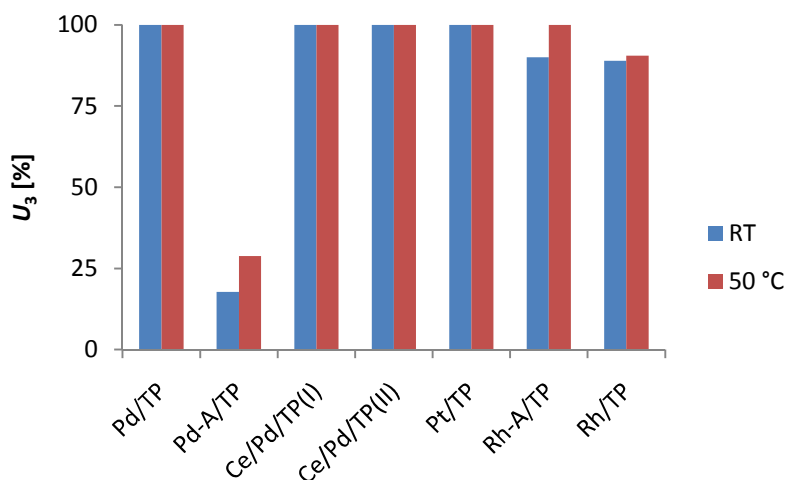


Abbildung 3.48: Umsatz (U_3) für die Hydrierung von Verbenon (**3**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei Raumtemperatur (RT) bzw. 50 °C (7,5 mmol **3**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt, 8 bar)

Bei einem abschließenden Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.1 wird deutlich, dass durch eine mäßige Erhöhung des Druckes (8 bar) und der Temperatur (50 °C) die Katalysatoren Rh/TP und Rh-A/TP eine katalytische Aktivität bei der Reduktion von **1-3** zeigen. Dabei erfolgt neben der Hydrierung der C-C-Doppelbindung auch ein Angriff auf die Carbonylgruppen und eine Dehydratisierung mit nachfolgender Hydrierung zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen. Des Weiteren können die Reaktionszeiten teilweise auf 40 min reduziert werden und man erhält vergleichbare Umsätze bzw. Selektivitäten. Die höhere katalytische Aktivität der Katalysatoren wird durch eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks erreicht, was zu einer erhöhten Wasserstoffsättigung im Lösungsmittel führt und somit H₂ für eine schnelle Reduzierung der Substrate an der Katalysatoroberfläche zur Verfügung steht.

3.3.3 M/TP katalysierte Hydrierungen im Stahlautoklaven

In den bisher beschriebenen Apparaturen (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) wurde mit Drücken bis 8 bar und Temperaturen bis 50 °C gearbeitet. Durch den Einsatz von handelsüblichen Stahlautoklaven können Reaktionen bei höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt werden. Im Rahmen folgender Versuche wurden Wasserstoffdrücke bis 50 bar verwendet. Als Reaktionstemperatur wurde Raumtemperatur (RT, 22-24 °C) beibehalten, da so eine Vergleichbarkeit mit bereits vorhandenen Ergebnissen besteht. Experimente im Stahlautoklav mit höheren Reaktionstemperaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Interessant ist, ob bisher inaktive Katalysatoren durch die Erhöhung des Druckes aktiviert werden können. Als Substrate werden, wie schon in der Schüttel- bzw. Mikrowellenapparatur, Benzalacetophenon (**1**), *E/Z*-Citral (**2**) und Verbenon (**3**) verwendet, da sie verschiedene ungesättigte Bindungen aufweisen. Die Ansätze entsprechen denen der Mikrowellenapparatur (7,5 mmol Edukt, 0,2 g Katalysator, 30 ml AcOEt), da es eine Volumenlimitierung durch den Autoklaven gibt. Die Durchmischung der Reaktionslösung erfolgt ebenfalls mittels Magnetrührer.

Wie schon zu Beginn des Kapitels 3.3 erwähnt, zeigten die Katalysatoren Ag/TP, Fe/TP, Co/TP und Ni/TP auch bei Erhöhung des Druckes auf 50 bar keine katalytische Aktivität für die Reduzierung von **1**, **2** und **3**. Des Weiteren sind Metalle wie Co und Fe meist nicht allein aktiv in Hydrierungen und werden nur zur Veränderung der Selektivität von hydrieraktiven Metallen wie Pd, Pt und Rh zugemischt [129] oder zeigen reduzierende Wirkung in komplexen homogenen Katalysatoren [130].

a) Benzalacetophenon

Die Umsätze von **1** (Abbildung 3.49) sind für einen Druck von 50 bar bei RT aufgetragen. Die Katalysatoren Ir/TP, Au/TP, Ru/TP und Ru-A/TP zeigen keine katalytische Aktivität in der Reduktion von **1** unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Nach 90 min zeigen alle aktiven Katalysatoren außer Pd-A/TP einen quantitativen Umsatz von **1**. Die niedrigen Umsätze und die damit verbundene geringere katalytische Aktivität von Pd-A/TP liegt wie schon in vorherigen Kapiteln dargelegt an Chlor-Spuren auf der Oberfläche des Katalysators. Die Zugabe von Ce zu Pd-haltigen Katalysatoren (Ce/Pd/TP(I), Ce/Pd/TP(II)) hat keinen Einfluss auf die Selektivität der Hydrierung, denn wie für Pd/TP

und Pd-A/TP wird nur das Produkt 1,3-Diphenylpropanon (**1a**) erhalten. Für die Katalysatoren Rh/TP, Rh-A/TP und Pt/TP finden sich Verbindungen aus Folgehydrierungen von **1a**. Für den Katalysator Pt/TP ist die Verteilung der entstehenden Verbindungen in Abbildung 3.50 dargestellt. Durch die Reduktion der Carbonylgruppe findet man 1,3-Diphenylpropanol (**1c**) und bei einer anschließenden Dehydratisierung bildet sich 1,3-Diphenylpropan (**1e**; vgl. Schema 3.1). Durch die gewählten Reaktionsbedingungen findet eine Reduktion der aromatischen Doppelbindungen statt und **1e** wird zu 1-Phenyl-3-cyclohexylpropan (**1g**) hydriert. Diese Reaktion läuft parallel zur Reduktion der Carbonylgruppe, was durch die Bildung von 1-Phenyl-3-cyclohexylpropanon (**1f**) bestätigt wird. In **1f** ist die Carbonylgruppe noch vorhanden, aber es wurde Phenylring zum Cyclohexylring reduziert. Für die Katalysatoren Rh/TP und Rh-A/TP werden ebenfalls die Produkte **1c** und **1e-g** erhalten, aber nur in geringen Ausbeuten (< 3%).

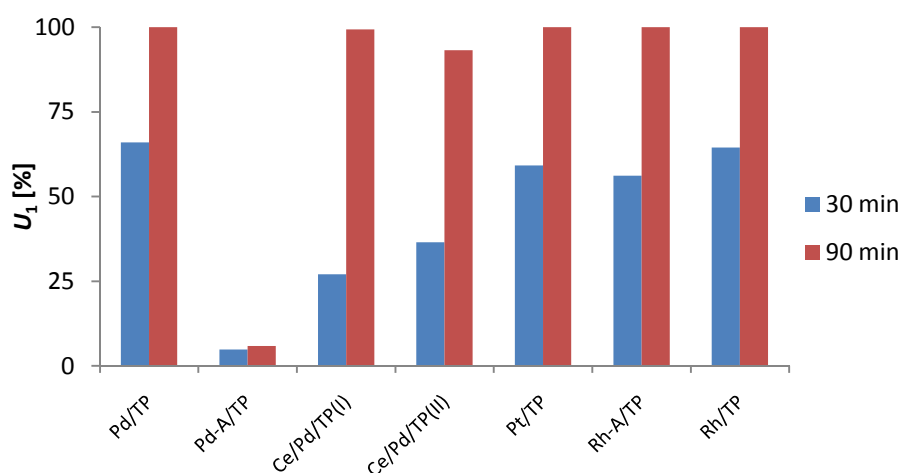


Abbildung 3.49: Umsatz (U_1) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT (7,5 mmol **1**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt)

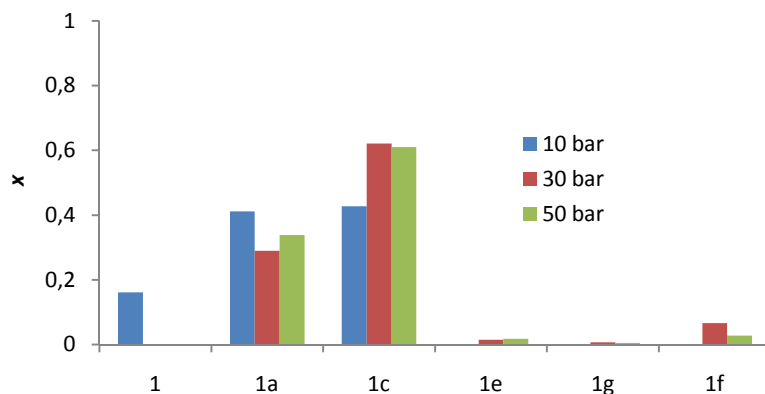


Abbildung 3.50: Produktverteilung als Molenbruch (x ; vgl. Schema 3.1) für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken (7,5 mmol **1**, 0,2 g Pt/TP, 30 ml AcOEt, Zeit: 90 min)

b) *E/Z*-Citral

Im Gegensatz zur Reduktion von **1** zeigen bei der Hydrierung von **2** die Katalysatoren Au/TP, Ir/TP, Ru/TP und Ru-A/TP eine katalytische Aktivität (Abbildung 3.51). Die Umsätze von **2** bei 50 bar und RT liegen dabei im Bereich $> 10\%$ über ein Zeitintervall von 90 min. Ähnliche Ergebnisse werden für die Rh-haltigen Katalysatoren erhalten. Dabei werden zu Beginn der Reduktion das Zwischenprodukt Citronellal (**4**) und seine Isomere (**4a**) gebildet. Mit den Pd-haltigen Systemen sowie Pt/TP werden quantitative Umsätze von **2** bei 50 bar und 90 min erhalten. Die Katalysatoren mit geringen Umsätzen weisen im Gegenzug hohe Selektivitäten zu **4** auf (Abbildung 3.52). Da die Reduktionen an der Katalysatoroberfläche nur langsam ablaufen, bildet sich fast ausschließlich **4** und nur ein geringer Anteil an Isomeren. Für die Katalysatoren Pd/TP, Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) ist unter den gewählten Bedingungen keine Selektivität zu **4** mehr feststellbar. **4** wird durch Folgehydrierungen weiter zu 3,7-Dimethyloctanal (**4b**) abgebaut.

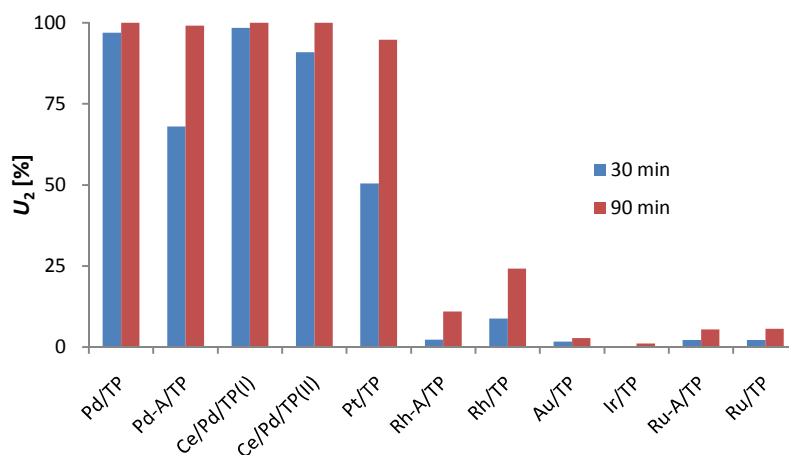


Abbildung 3.51: Umsatz (U_2) für die Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT (7,5 mmol **2**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt)

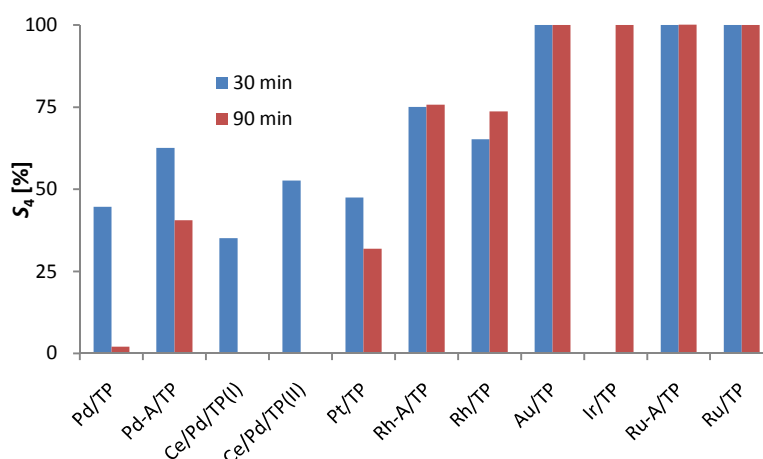


Abbildung 3.52: Citronellalselektivität (S_4) bei der Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 50 bar und RT (7,5 mmol **2**, 0,2 g M/TP, Beladung M: 0,09 mmol g⁻¹, 30 ml AcOEt)

Für den Katalysator Pt/TP werden, wie schon in Kapitel 3.3.2 erwähnt, zahlreiche Folgereaktionen von **4b** beobachtet (Abbildung 3.53). Dabei kommt es nach der Dehydratisierung zur Bildung von 3,7-Dimethylocten (**4c**; vgl. Schema 3.6) und durch eine Reduzierung der C-C-Doppelbindung zu 2,6-Dimethyloctan (**4d**). Die katalytische Aktivität von Pt führt zu einem C-Kettenabbau und der Bildung von 2,6-Dimethyl-2-

hepten (**4e**) und zum hydrierten Produkt 2,6-Dimethylheptan (**4f**). Dabei führt eine Erhöhung des Druckes von 10 auf 50 bar zu einer vermehrten Bildung von **4c-f**, was mit dem gesteigerten Umsatz in Verbindung steht. Bei 50 bar wird eine größere Menge an Wasserstoff in die Lösung eingespeist und steht für Reaktionen an der Katalysatoroberfläche zur Verfügung.

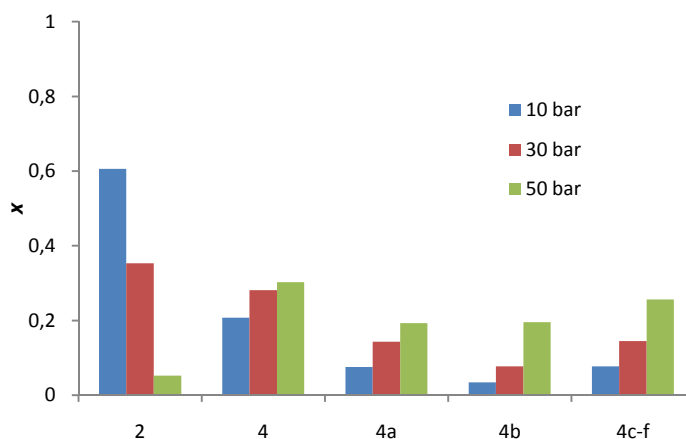


Abbildung 3.53: Produktverteilung als Molenbruch (x ; vgl. Schema 3.7) für die Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**) mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken (7,5 mmol **2**, 0,2 g Pt/TP, 30 ml AcOEt, Zeit: 90 min)

c) Verbenon

Bei der Hydrierung von **3** im Stahlautoklav zeigt sich, dass bei 10 bar (90 min) bereits quantitative Umsätze von **3** für fast alle Katalysatoren erreicht werden (Abbildung 3.54). Dabei reduzieren die Katalysatoren Pd/TP, Pd-A/TP, Ce/Pd/TP(I) und Ce/Pd/TP(II) **3** chemoselektiv zu Verbanon (**3a**). Bei einer Erhöhung des Druckes auf 50 bar kommt es für diese Systeme zu keiner veränderten Selektivität, das heißt, die Bildung von Verbanol (**3b**) wird nicht beobachtet. Bei Verwendung der Katalysatoren Pt/TP, Rh/TP und Rh-A/TP kommt es zur Reduktion der Carbonylgruppe und zur Bildung von **3b**. Eine Dehydratisierung von **3b** zu *trans*-Pinan (**3d**) findet sich nur für Pt/TP (Abbildung 3.55). Die Tendenz zur Reduktion der Carbonylgruppe steigt mit der Erhöhung des Druckes.

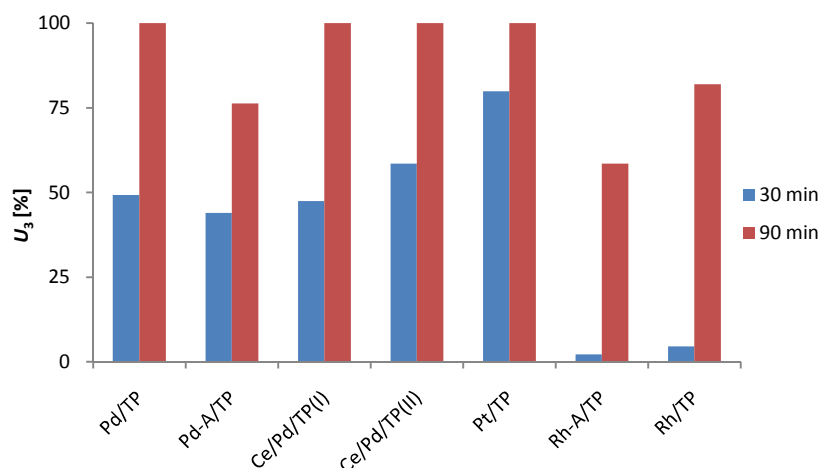


Abbildung 3.54: Umsatz (U_3) für die Hydrierung von Verbenon (**3**) mit verschiedenen Katalysatoren M/TP bei 10 bar und RT (7,5 mmol **3**, 0,2 g M/TP, 30 ml AcOEt)

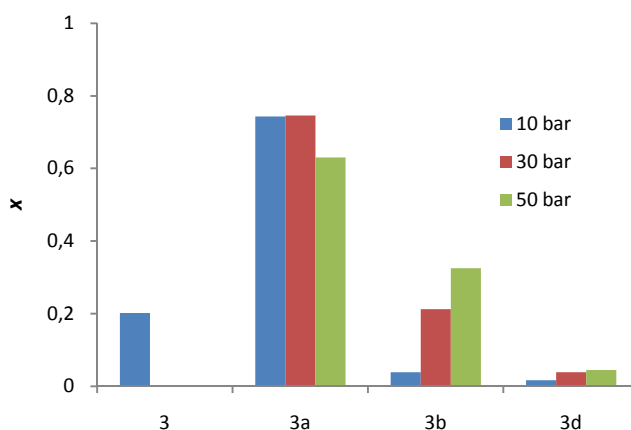


Abbildung 3.55: Produktverteilung als Molenbruch (x ; vgl. Schema 3.2) für die Hydrierung von Verbenon (**3**) mit Pt/TP bei RT und verschiedenen Drücken (7,5 mmol **3**, 0,2 g Pt/TP, 30 ml AcOEt, Zeit: 30 min)

Die erhaltenen Ergebnisse der Hydrierung von **1-3** im Stahlautoklav zeigen, dass durch die Erhöhung des Druckes auf 50 bar die katalytische Aktivität der verwendeten Katalysatoren beeinflusst wird. Au/TP, Ir/TP, Ru/TP und Ru-A/TP zeigen reduzierende Eigenschaften (Abbildung 3.51), welche bei einer Verwendung in der Mikrowellenapparatur nicht zu finden waren. Einen vergleichenden Überblick über alle drei Apparaturen, der verwendeten Metalle sowie der drei Substrate findet sich in Tabelle 3.10. Die Katalysatoren Pt/TP,

Rh/TP und Rh-A/TP neigen unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zur Reduzierung der Carbonylgruppe mit anschließender Dehydratisierung und C-Kettenabbau. Diese Folgereaktionen traten unter niedrigerem Druck (< 8 bar) nur in geringerem Maße auf. Die Pd-haltigen Systeme mit Ce reduzieren chemoselektiv C-C-Doppelbindungen und zeigen somit, was die Produktverteilung angeht, keinen Unterschied zu den Cer-freien Katalysatoren. Nur bei Verwendung von höheren Drücken (Stahlautoklav) zeigen alle verwendeten Katalysatoren eine Reduktion von **2**.

Tabelle 3.10: Vergleich der katalytische Aktivität der Katalysatoren (M/TP) bei der Reduktion der Substrate Benzalacetophenon (**1**), *E/Z*-Citral (**2**) und Verbenon (**3**)^a.

Katalysator ^b	Benzalacetophenon (1)			<i>E/Z</i> -Citral (2)			Verbenon (3)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Pd/TP	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pd-A/TP	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ce/Pd/TP(I)	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ce/Pd/TP(II)	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pt/TP	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Rh/TP	--	x	x	--	x	x	--	x	x
Rh-A/TP	--	x	x	x	x	x	x	x	x
Ru/TP	--	--	--	--	--	x	--	--	--
Ru-A/TP	--	--	--	--	--	x	--	--	--
Ir/TP	--	--	--	--	--	x	--	--	--
Au/TP	--	--	--	--	--	x	--	--	--

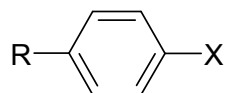
^a Schüttelapparatur (**I**) - p_{atm} , RT; Mikrowellenapparatur (**II**) – 4-8 bar, 22-50 °C; Stahlautoklav (**III**) – 10-50 bar, RT; x = Reduktion möglich, -- = keine Reduktion festgestellt; ^b siehe Tabelle 3.7

3.4 C-C-Kopplungsreaktionen in der Mikrowellenapparatur

In den vorherigen Kapiteln 3.1-3.3 wurden die neuartigen Katalysatorsysteme mit porösem Glas als Trägermaterial in der Flüssigphasenhydrierung getestet. Dabei wurden zahlreiche Reaktions- (z.B. Lösungsmittel, Druck) und Katalysatorparameter variiert und getestet. Im Folgenden sollen die hergestellten Katalysatorsysteme in weiteren chemischen Reaktionen eingesetzt werden, um ihre Anwendbarkeit in anderen Reaktionstypen zu testen. Als Reaktionstyp wurden C-C-Kopplungsreaktionen ausgewählt, da man sich hier auf bereits vorhandene Erfahrungen aus vorherigen Arbeiten stützen konnte [80].

C-C-Kopplungsreaktionen sind wichtige und vielseitige Methoden zur Bildung von C-C-Einfachbindungen [131]. Sie finden eine breite Anwendung in vielen Bereichen wie Naturstoffsynthese, Pharmazie und Feinchemie [132]. Es können dabei eine große Anzahl verschiedener Substrate eingesetzt werden, da eine hohe Toleranz zu fast allen funktionellen Gruppen besteht [133]. Die im Rahmen der Arbeit in den C-C-Kopplungsreaktionen verwendeten Substrate finden sich in Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11: Eingesetzte Arylhalogenide für C-C-Kopplungsreaktionen



Nr.	Name	R	X
25a	4-Iodphenol	OH	I
25b	4-Iodtoluol	CH ₃	I
25c	4-Bromphenol	OH	Br
25d	4-Bromtoluol	CH ₃	Br
25e	4-Chlorphenol	OH	Cl
25f	4-Chlortoluol	CH ₃	Cl
25g	Iodbenzol	H	I
25h	Brombenzol	H	Br

Als C-C-Kopplungsreaktionen wurden die Suzuki-Reaktion (Kapitel 3.4.1), die Heck-Reaktion (Kapitel 3.4.2) und die Sonogashira-Reaktion (Kapitel 3.4.3) ausgewählt, um ein

inerten Bedingungen, da viele Liganden nicht luftstabil sind. Dies führte zu einer Entwicklung von preiswerteren, liganden-freien Palladiumkatalysatoren [139]. Die beschriebenen Nachteile von homogenen Palladiumkatalysatoren machen eine Anwendung von Pd/TP besonders interessant, da man so die entscheidenden Vorteile (kürzere Reaktionszeiten, milde Reaktionsbedingungen, keine Nebenreaktionen) nutzen kann [140]. Die Reaktionen werden in H₂O als Lösungsmittel durchgeführt und als Organoborkomponente wurde Phenylboronsäure (**26**) eingesetzt. Des Weiteren wird eine Base benötigt, da die Reaktion einen erhöhten pH-Wert erfordert. Im Rahmen der Versuche wurde die Base variiert (Tabelle 3.12), wobei sowohl anorganische (Na₂CO₃, NaOAc, KF) als auch organische (Harnstoff, NEt₃) Basen verwendet wurden.

Tabelle 3.12: Umsatz der Arylhalogenide (3 mmol; vgl. Tabelle 3.11) in der Suzuki-Reaktion mit Phenylboronsäure (**26**; 3,15 mmol) bei Verwendung verschiedener Basen (3 mmol; 150 mg Pd/TP, 30 ml H₂O; 12 min, 150 °C, 400 W)

Arylhalogenid	Umsatz Arylhalogenid [%] beim Einsatz folgender Basen (pK _B):				
	Na ₂ CO ₃ (3,6)	NaOAc (9,2)	KF (10,9)	Harnstoff (13,8)	NEt ₃ (3,3)
25a	100	1	2	5	2
25b^a	86	70	45	30	44
25c	79	1	1	5	1
25d^a	78	86	43	21	15
25e	1	2	2	2	1
25f^a	13	28	22	9	8

^a Unter Zusatz von 3 mmol TBAB

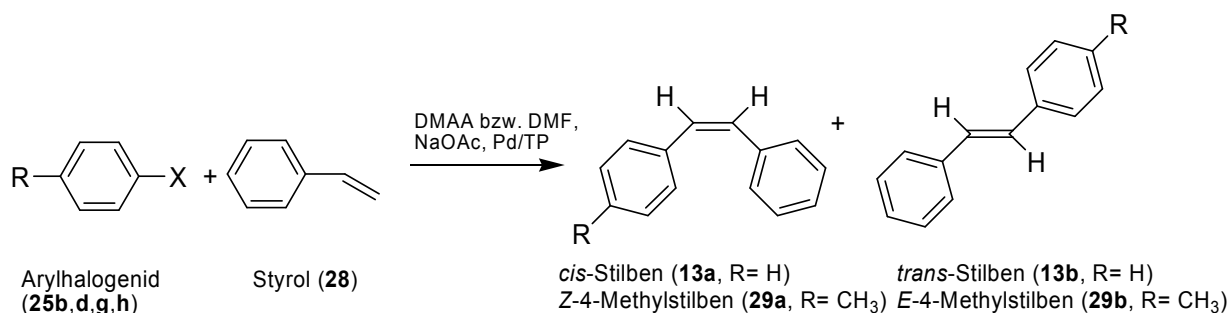
Der Einsatz von Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Phasentransferverbindung ist bei den verwendeten *p*-Halogentoluolen (**25b**, **25d**, **25f**) notwendig, da sie in H₂O schlecht löslich sind. Beim Einsatz von Phenolen (**25a**, **25c**, **25e**) als Substrat ist der Einsatz von TBAB nicht erforderlich [141]. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen für alle Basen außer Na₂CO₃ kaum Umsatz der Verbindungen **25a**, **25c** und **25e**. Als Grund dafür wird die mangelnde Stärke der verwendeten Basen angenommen. Um auszuschließen, dass es an der fehlenden Löslichkeit der Phenole in H₂O liegt, wurden diese Reaktionen auch mit TBAB durchgeführt. Dies führte zu keiner Verbesserung des Umsatzes. Bei allen

Reaktionen entstehen 4-Hydroxybiphenyl (**27a**) bzw. 4-Methylbiphenyl (**27b**) als einzige Verbindungen. Es werden keine Neben- oder Folgereaktionen unter den gewählten Reaktionsbedingungen (12 min, 150 °C, 400 W) beobachtet. Bei Betrachtung der Substrate **25b**, **25d** und **25f** wird die Reaktivitätsfolge der Halogenide deutlich: $I > Br > Cl$. Die Aryliodide zeigen die höchsten Umsätze in der Suzuki-Reaktion, die Arylchloride sind am wenigsten aktiv. Die Basenstärke (pK_B) spielt eine entscheidende Rolle beim Umsatz der Arylhalogenide. Je stärker die Base (niedriger pK_B -Wert), desto höher ist der Umsatz, was für alle Basen außer NEt_3 zutrifft. Bei der stickstoffhaltigen Base NEt_3 kommt es zu Ablagerungen der Basenkomponente auf der aktiven Katalysatoroberfläche, was zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität und damit zu einer Abnahme des Umsatzes führt. Diese Annahmen wurden bereits in [80,141] bestätigt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Katalysator Pd/TP in der Suzuki-Reaktion gut einsetzbar ist. Mit der Base Na_2CO_3 werden sehr gute Umsätze der Arylhalogenide erreicht, ohne dass störende Nebenprodukte entstehen.

3.4.2 Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion beschreibt eine Palladium-katalysierte C-C-Kopplungsreaktion zwischen Olefinen und Aryl- bzw. Vinylhalogeniden [142]. Sie stellt neben der Suzuki-Reaktion ein weiteres leistungsfähiges „Werkzeug“ zur Bildung von C-C-Bindungen dar. Nach der Originalvorschrift von *Heck* und *Mizuroki*, publiziert im Jahre 1972, arbeitet man mit dem ligandenfreien Katalysator $Pd(OAc)_2$ [143]. Viele Veröffentlichungen zur Heck-Reaktion befassen sich mit homogenen Katalysatorsystemen [144]. Dabei sind die Katalysatoren meist teuer in Anschaffung oder Herstellung (z.B. spezielle Ligandensysteme) und bringen Probleme in der Handhabung, wie Wiedergewinnung bzw. Entfernung aus dem Produktionsgemisch mit sich [142]. Erst in den letzten 15 Jahren hat man begonnen, Palladiumvorstufen ($Pd(OAc)_2$, H_2PdCl_4) auch auf Trägermaterialien (z.B. Zeolithe, Polymere, Metalloxide) zu fixieren um damit heterogene Katalysen durchzuführen [145]. Die Verwendung von Pd/TP als ligandenfreier Katalysator soll die Einsatzfähigkeit der beschichteten porösen Gläser in dieser Kopplungsreaktion zeigen.



Schema 3.26: Pd/TP katalysierte Heck-Reaktion von Arylhalogeniden (**25b,d,g,h**; vgl. Tabelle 3.11) mit Styrol (**28**)

Es wurde eine Standard-Heck-Reaktion in den Lösungsmitteln Dimethylformamid (DMF) bzw. *N,N*-Dimethylacetamid (DMAA, Schema 3.26) gewählt[141,146]. Bei dieser Reaktion reagiert ein Arylhalogenid (**25b,d,g,h**) mit Styrol (**28**) zu Stilben (*cis*: **13a**, *trans*: **13b**) bzw. 4-Methylstilben (*Z*: **29a**, *E*: **29b**), wobei NaOAc als Base verwendet wurde. Die Reaktion wurde unter zwei verschiedenen Zeit-Temperatur-Programmen durchgeführt - 15 min bei 200 °C bzw. 60 min bei 150 °C. Diese gewählten Reaktionsparameter wurden nach bereits bekannten Ergebnissen ausgewählt, da sie zu guten Umsätzen führen und sich kaum Nebenprodukte bilden [80].

Im Rahmen der Heck-Reaktion wurden zwei Aryliodide - 4-Iodtoluol (**25b**) und Iodbenzol (**25g**) - sowie zwei Arylbromide - 4-Bromtoluol (**25d**) und Brombenzol (**25h**) – mit **28** umgesetzt (Abbildung 3.56). Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede bei der Wahl des Zeit-Temperatur-Programms. Mit Reaktionen bei 200 °C (15 min) lassen sich höhere Umsätze von **25b**, **25d**, **25g** und **25h** erzielen als mit längerer Reaktionszeit (60 min) und niedrigerer Temperatur (150 °C). Es wird selektiv Stilben (**13a**, **13b**) bzw. 4-Methylstilben (**29a**, **29b**) erhalten. Die Bildung von Nebenprodukten (z.B. 1,1-Diphenylethen), wie in [146] beschrieben, wird nicht beobachtet. Bei 200 °C (15 min) hat die Wahl des verwendeten Lösungsmittels keinen Einfluss auf die Umsätze, bei 150 °C (60 min) dagegen werden bessere Umsätze in DMF erzielt. Die Reaktionen mit Aryliodiden weisen meist höhere Umsätze auf, da diese Substrate reaktiver sind, weil die Bindungsenergie der C-I-Bindung geringer ist als die der C-Br-Bindung.

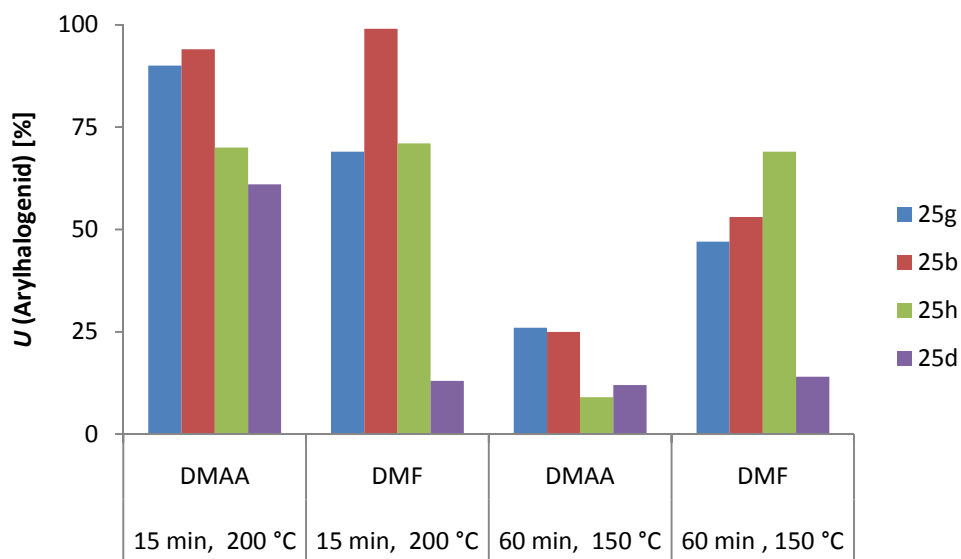
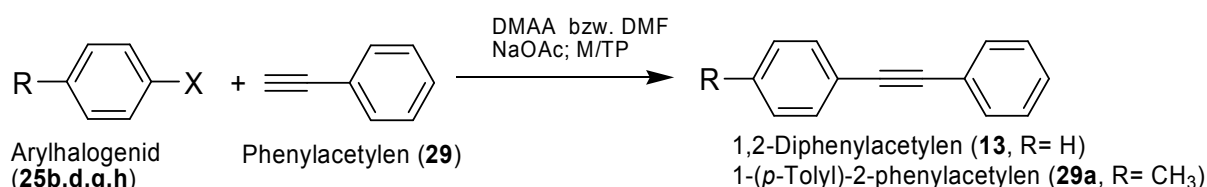


Abbildung 3.56: Umsatz von Arylhalogeniden (3 mmol; vgl. Tabelle 3.11) in der Heck-Reaktion mit Styrol (**28**; 4,8 mmol) bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel (DMAA, DMF; 30 ml) und Zeit-Temperatur-Programme (4,8 mmol NaOAc, 287 mg Pd/TP)

3.4.3 Sonogashira-Reaktion

Die dritte getestete C-C-Kopplungsreaktion ist die Sonogashira-Reaktion, welche 1975 erstmals durch *Sonogashira et al.* publiziert wurde [147]. Bei der Sonogashira-Reaktion werden terminale Alkine mit Arylhaliden unter Bildung einer neuen $C(sp^2)-C(sp)$ -Bindung umgesetzt, wobei arylierte Alkine mit internen Dreifachbindungen entstehen. Sie findet eine vielseitige Anwendung in der Naturstoffsynthese, der Synthese nichtlinearer optischer Materialien und molekularer Schalter [148]. Als Standard-Katalysator dient, wie schon bei der Heck- und Suzuki-Reaktion, Pd in verschiedenen Verbindungen bzw. Komplexen. Die meisten für die Sonogashira-Reaktion genutzten Pd-Katalysatoren werden zusammen mit strukturell komplexen Liganden eingesetzt [149]. Im Gegensatz zu den C-C-Kopplungen nach *Suzuki* und *Heck* gibt es weniger Veröffentlichungen zu liganden-freien Katalysatoren für den Einsatz in der Sonogashira-Reaktion. In den ersten Arbeiten zur Sonogashira-Reaktion wurde Kupfer als Cokatalysator verwendet. Es existieren aber seit einigen Jahren zahlreiche Veröffentlichungen, in denen kupferfreie Sonogashira-Reaktionen erfolgreich durchgeführt wurden [150]. Bis heute ist nicht eindeutig geklärt, wie ohne Kupfer als Cokatalysator der Ablauf des Katalysezyklus aussieht. Deshalb werden im Rahmen der

Die gewählte Sonogashira-Reaktion (Schema 3.27) wurde entsprechend Literatur [80] verwendet, aber wie schon die Suzuki- und Heck-Reaktion (Kapitel 3.4.1 und 3.4.2) im QRS in der Mikrowellenapparatur durchgeführt. Es wurden zwei Aryliodide - 4-Iodtoluol (**25b**) und Iodbenzol (**25g**) - und zwei Arylbromide - 4-Bromtoluol (**25d**) und Brombenzol (**25h**) - verwendet und mit Phenylacetylen (**29**) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAA) bzw. Dimethylformamid (DMF) umgesetzt. Die erforderliche Basizität der Reaktionslösung wird mit NaOAc erreicht, wobei schon die verwendeten Lösungsmittel einen basischen Charakter aufweisen. Es wurden drei verschiedene Zeit-Temperatur-Programme eingesetzt - 30 min, 100 °C; 30 min, 120 °C und 10 min, 150 °C.



Schema 3.27: Pd/TP katalysierte Sonogashira-Reaktion von Arylhalogeniden (**25b,d,g,h**; vgl. Tabelle 3.11) mit Phenylacetylen (**29**)

Zu Beginn der Betrachtungen soll auf die katalytische Aktivität der drei verwendeten Katalysatoren geschaut werden (Abbildung 3.57). Betrachtet wird die C-C-Kopplung von den Arylhalogeniden **25b**, **25g** und **25h** mit **29**. Die Katalysatoren Pd/TP, Cu/Pd/TP(I) und Cu/Pd/TP(II) zeigen keinen Unterschied in der katalytischen Aktivität für die drei eingesetzten Arylhalogenide. Das enthaltene Kupfer hat keinen katalytischen Einfluss

unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Die erhaltenen Selektivitäten an 1,2-Diphenylacetylen (**13**) bzw. 1-(*p*-Tolyl)-2-phenylacetylen (**29a**) liegen in einem Bereich von 50%. Die Selektivität ist niedrig, da eine Vielzahl an verschiedenen Nebenprodukten entsteht, auf die nicht näher eingegangen werden soll. Dabei ist es für die Art der Nebenprodukte sowie ihren Gehalt unerheblich, ob der Pd-Katalysator Kupfer enthält oder nicht.

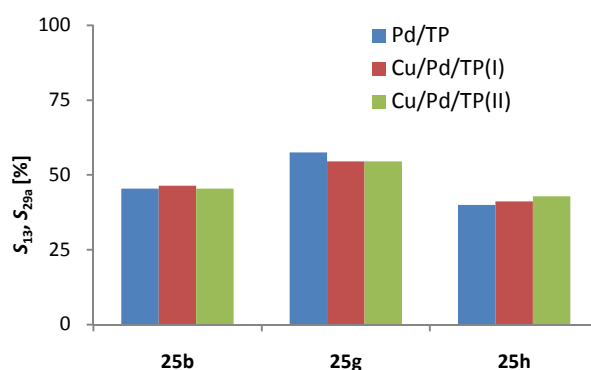


Abbildung 3.57: Selektivität S_{13} und S_{29a} der Sonogashira-Reaktion von Arylhalogeniden (3 mmol; vgl. Tabelle 3.9) mit Phenylacetylen (**29**; 4,8 mmol) bei Verwendung verschiedener Katalysatoren (287 mg M/TP; 4,8 mmol NaOAc, 30 ml DMF; 10 min, 150 °C, 400 W)

Folgend werden die verschiedenen Zeit-Temperatur-Programme miteinander am Beispiel der C-C-Kopplung von **25g** und **25h** (Abbildung 3.58) in DMAA mit Pd/TP als Katalysator verglichen. Es zeigte sich, dass eine kürzere Reaktionszeit (10 min) kombiniert mit einer höheren Temperatur (150 °C) zu quantitativen Umsätzen führt, im Gegensatz zu den anderen beiden Reaktionsführungen.

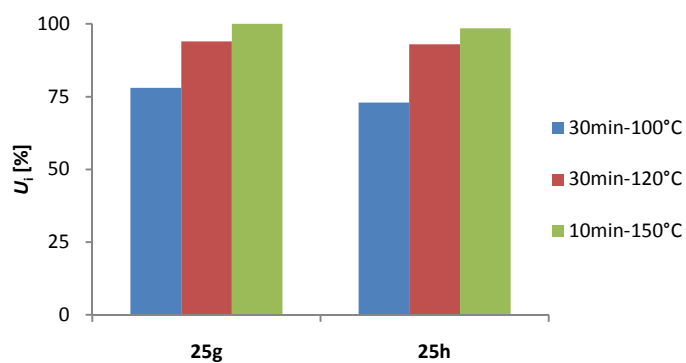


Abbildung 3.58: Umsatz von Halogenbenzolen (3 mmol; vgl. Tabelle 3.11) in der Sonogashira-Reaktion mit Phenylacetylen (**29**; 4,8 mmol) bei Verwendung unterschiedlicher Zeit-Temperatur-Programme (4,8 mmol NaOAc, 287 mg Pd/TP, 30 ml DMAA)

4. Zusammenfassung

Die porösen Gläser TRISOPOR[®] (asphärische Form) und TRISOPERL[®] (sphärische Form) wurden als neuartige Trägermaterialien für Katalysatoren in einer Vielzahl von Hydrierungen in der Flüssigphase getestet. Die Katalysatoren wurden mittels Nassimprägnierung hergestellt. Dieses einfache Herstellungsverfahren eignet sich dabei sowohl für die porösen Gläser als auch für herkömmliche Trägermaterialien wie Kieselgel und Aluminiumoxid. Ein Vergleich der Katalysatoren mit verschiedenen Trägern zeigt, dass bei der Reduktion von Benzalacetophenon (**1**, Modellsubstrat) die Geschwindigkeitskonstanten für die H₂-Aufnahme und damit für die Hydrierung mit Pd als Aktivkomponente in ähnlichen Größenordnungen liegen und alle neuartigen Trägermaterialien geeignet sind. Die Teilchen- bzw. Porengröße sowie die spezifische Oberfläche der Materialien spielen dabei eine entscheidende Rolle. Bei einer Variation der Parameter bei den porösen Gläsern, zeigte sich eine Abnahme der Hydriergeschwindigkeit mit Zunahme der Teilchengröße und Abnahme der spezifischen Oberfläche. Die besten Ergebnisse in der Flüssigphasenhydrierung werden dabei für die porösen Glasträger TB und TP erzielt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Poröse Glasträger TB und TP

Trägername	Bezeichnung	Trägerform	Teilchendurchmesser [μm]	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]
TRISOPOR [®]	TB	asphärisch	100-200	98,2
TRISOPERL [®]	TP	sphärisch	100-200	93,7

Es wurden verschiedene Reaktions- bzw. Katalysatorparameter bei Verwendung der neuartigen Träger TB und TP eingesetzt. Eine Erhöhung der Calcinierungszeit im Herstellungsprozess der Katalysatoren wirkt sich negativ auf die Hydrieraktivität aus, da es zu einem Zusammensintern der Poren des porösen Glases kommt, was zur Folge hat, dass die katalytisch aktive Oberfläche verkleinert wird. Bei Betrachtung des Pd-Gehaltes auf der Trägeroberfläche, zeigte sich, dass bei einer Halbierung der Metallbeladung von 1 m% Pd auf 0,5 m% Pd die katalytische Aktivität verringert wird, da die Zahl der Metallzentren stark verringert wurde. Damit waren quantitative Umsätze von Benzalacetophenon in

210 min nicht mehr möglich. Recyclingversuche mit TRISOPOR[®] verdeutlichen, dass sich bereits beim zweiten Einsatz des Katalysators die Umsätze verringern. Durch zusätzliche Calcinierungsschritte kann die Anfangsaktivität des Katalysators nicht wieder hergestellt werden. Der Aktivitätsverlust kann durch Verunreinigungen auf der Oberfläche erklärt werden. Bei der Variation des Lösungsmittels für die Hydrierung zeigten sich besonders effektiv polare Medien (Ethanol, Methanol, Ethylacetat), da sie eine hohe Wasserstoffaufnahmefähigkeit besitzen und damit der Transport des Wasserstoffs zum Katalysator begünstigt ist, um eine schnelle Reduktion der Substrate zu bewirken.

Die Charakterisierung der porösen Gläser bzw. der daraus hergestellten Katalysatoren stellt sich als nicht einfach dar. Ihre poröse Struktur und die unregelmäßige Oberflächenbeschaffenheit bereiten viele Probleme. Es können keine definierten Aussagen über die Pd-Beladung oder die Größe der Pd-Cluster auf der Oberfläche gemacht werden. Mittels XPS konnten jedoch die Oxidationszustände der Metalle ermittelt und ausgewertet werden.

Unter Verwendung des Katalysators Pd/TB wurden zahlreiche Substrate in der Schüttelapparatur unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck) hydriert. Es wurden Verbindungen aus den Bereichen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, isolierte C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen und X-N-Mehrfachbindungen ausgewählt. Es zeigte sich dabei, dass die C-C- bzw. X-N-Doppelbindung (X = C, N) und die C-C-Dreifachbindungen hydriert werden, aber aromatische C-C-Doppelbindungen und Carbonylgruppen nicht angegriffen werden. Das macht chemoselektive Hydrierungen bei Anwesenheit verschiedener ungesättigter Funktionalitäten möglich.

Die drei Substrate Benzalacetophenon (**1**), *E/Z*-Citral (**2**) und Verbenon (**3**) wurden dabei in drei verschiedenen Hydrierapparaturen (Schüttelapparatur, Mikrowellenapparatur, Stahlautoklav) reduziert. Als Katalysatoren wurden verschiedene hydrieraktive Metalle auf dem Träger TRISOPERL[®](TP) verwendet. Reduktionen unter milden Bedingungen (RT, p_{atm}) in der Schüttelapparatur zeigen, dass die Pd-haltigen Systeme chemoselektiv C-C-Doppelbindungen hydrieren. Die Chemoselektivität ändert sich für die Substrate auch nicht bei einer Erhöhung von Druck (bis 50 bar) oder Temperatur (bis 50 °C). Die Pt-haltigen Katalysatoren zeigen schon unter sehr milden Temperaturen ebenfalls eine Reduktion der Carbonylgruppe. Bei einer Erhöhung des Druckes wird für Benzalacetophenon auch eine katalytische Aktivität gegenüber den aromatischen C-C-Doppelbindungen festgestellt. Die Rh- und Ru-haltigen Systeme zeigen nur unter Druck- und Temperaturerhöhung eine

Reduktion der C-C-Doppelbindung (Ru, Rh) bzw. der Carbonylbindung (Rh). Geringe katalytische Aktivitäten ($U < 5\%$, 90 min) werden für Au/TP und Ir/TP und der Verbindung *E/Z*-Citral beobachtet. Die Ag-, Fe-, Co- und Ni-haltigen Katalysatoren (Träger: TP) zeigen auch unter Erhöhung von Druck oder Temperatur keine katalytische Aktivität.

Bei Verwendung der Stahlautoklaven können die Flüssigphasenhydrierungen unter extremen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde mit Drücken bis 50 bar und bei RT gearbeitet.

Die eben beschriebenen Versuche unter Temperatur- und Druckerhöhung (bis 50 °C, bis 8 bar) wurden in einem neuen Reaktorsystem - *QRS* - für Mikrowellengeräte durchgeführt. Der QRS wurde dabei für Hydrierungen und Kopplungsreaktionen getestet und weiterentwickelt. Durch eine direkte Einleitung des Reduktionsmittels (H_2) in die Reaktionslösung konnte eine gute Sättigung der Lösung gewährleistet und der Transportprozess zur Katalysatoroberfläche vereinfacht werden. Durch den Einsatz der Mikrowellenstrahlung wurde die Reaktionsmischung schnell auf die benötigte Temperatur erhitzt und somit die Reaktionszeit im Vergleich zu Versuchen in der Schüttelapparatur erheblich verkürzt.

Des Weiteren wurden im QRS C-C-Kopplungsreaktionen mit den neuartigen Katalysatoren auf Basis poröser Trägermaterialien durchgeführt. Die Suzuki-Reaktion wurde im wässrigen Milieu mit dem Katalysator Pd/TP erfolgreich getestet. Unter Verwendung verschiedener anorganischer und organischer Basen wurden gute Umsätze für Arylbromide und -iodide gefunden. Nur geringe Aktivität wurde für die Arylchloride festgestellt, was an der hohen Cl-C-Bindungsenergie liegt. Die Heck-Reaktion wurde in DMF oder DMAA durchgeführt unter Verwendung von verschiedenen Zeit-Temperatur - Programmen. Die Ergebnisse zeigen, dass höhere Temperaturen (200 °C) zu besseren Umsätzen bei geringen Reaktionszeiten führen. Der Katalysator Pd/TP ist gut geeignet, um diese Reaktion zu katalysieren, ohne dass unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Als letzte C-C-Kopplungsreaktion wurde die Sonogashira-Reaktion im QRS durchgeführt. Als Katalysatoren wurden Cu-haltige Pd-Katalysatoren eingesetzt, wobei kein Einfluss der Cu-Komponente auf die Kopplungsreaktion gefunden werden konnte. Die Selektivität der Reaktion zum gewünschten Produkt ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur mäßig, da eine Vielzahl an verschiedenen Nebenreaktionen ablaufen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

Für die Durchführung der Experimente wurden die in den folgenden Tabellen aufgelisteten Träger (Tabelle 5.1), Metallverbindungen (Tabelle 5.2), Chemikalien (Hydrierungen: Tabelle 5.3; Kopplungsreaktionen: Tabelle 5.4) und Lösungsmittel (Tabelle 5.5) verwendet

Tabelle 5.1: Eigenschaften und Bezeichnungen der verwendeten Trägermaterialien.

Name	Bezeichnung	Teilchen- durchmesser [μm]	Porengröße [nm]	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Spezifisches Porenvolumen [mm ³ g ⁻¹]
TRISOPOR [®] [a]	A	1250	44,6	84,9	759,1
TRISOPOR [®] [a]	B	800-2500	172,8	20,0	711,2
TRISOPOR [®] [a]	C	800-2500	299,6	13,5	663,5
TRISOPOR [®] [a]	TA	50-90	50,8	88,7	1214,5
TRISOPOR [®] [a]	TB	100-200	50	98,2	1321,2
TRISOPOR [®] [a]	TC	315-500	48,8	74,6	1114,7
TRISOPERL [®] [a]	TPA	50-100	54,7	95,7	1212,5
TRISOPERL [®] [a]	TP	100-200	54,5	93,7	1255,5
Schaumglas [b]	K3	≤ 20	--	(1,5)	--
Kieselgel [c]	SiA	35-45	17-23	110-180	600-1000
Kieselgel [c]	SiB	35-45	26-34	70-170	600-1000
Kieselgel [d]	SiI	105-200	--	500-600	--
Aluminiumoxid [d]	AlI	110	--	50	--

[a] VitraBio, Steinach; [b] Trovotech, Wolfen, [c] Fluka, [d] Alfa Aesar

Tabelle 5.2: Verwendete Metallverbindung zur Katalysatorherstellung

Metallverbindung	Formel	Gehalt	Hersteller
Palladium-(II)-acetat	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	98%	Aldrich
Palladium-(II)-chlorid	PdCl_2	98%	Aldrich
Cer-(III)-acetylacetonat	$\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	97%	Aldrich
Rhodium-(III)-chlorid Hydrat	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	38-40% Rh	Aldrich
Rhodium-(III)-acetylacetonat	$\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99,99%	Alfa Aesar
Ruthenium-(III)-chlorid Hydrat	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,98%	Aldrich
Ruthenium-(III)-acetylacetonat	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99%	Alfa Aesar
Platin-(II)-acetylacetonat	$\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	99%	Fluka
Iridium-(III)-acetylacetonat	$\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	97%	Aldrich
Cobalt-(III)-acetylacetonat	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99%	Alfa Aesar
Nickel-(II)-nitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999%	Aldrich
(1,5-Cyclooctadien)- (hexafluoracetylacetonat)Silber-(I)	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{AgF}_6\text{O}_2$	99%	Aldrich
Eisen-(III)-acetylacetonat	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99,9 %	Aldrich
Tetrachlorogoldsäure Trihydrat	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\geq 49\%$ Au	Aldrich
Kupfer-(II)-acetylacetonat	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	98%	Aldrich

 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)=\text{acac}$

Tabelle 5.3: Verwendete Reagenzien für die Hydrierreaktionen

Substrat	Formel	Reinheit	Hersteller
Benzalacetophenon (1)	C ₁₅ H ₁₂ O	98% (GC)	Alfa Aesar
<i>E/Z</i> -Citral (2)	C ₁₀ H ₁₆ O	≥ 95% (GC)	Fluka
Verbenon (3)	C ₁₀ H ₁₄ O	94% (GC)	Aldrich
Citronellal (4)	C ₁₀ H ₁₈ O	85%	Sigma
β-Citronellol (5)	C ₁₀ H ₂₀ O	90-95% (GC)	Fluka
β-Citronellen (6)	C ₁₀ H ₁₈	≥ 90% (GC)	Fluka
Pulegon (7)	C ₁₀ H ₁₆ O	≥ 95% (GC)	Fluka
Limonen (8)	C ₁₀ H ₁₆	≥ 96% (GC)	Fluka
Linalool (9)	C ₁₀ H ₁₈ O	≥ 95% (GC)	Fluka
Dehydrolinalool (10)	C ₁₀ H ₁₆ O	98%	DSM
α-Pinen (11)	C ₁₀ H ₁₆	≥ 99% (GC)	Fluka
β-Pinen (12)	C ₁₀ H ₁₆	≥ 99% (GC)	Fluka
Diphenylacetylen (13)	C ₁₄ H ₁₀	98%	Aldrich
4-Hydroxybenzylidenacetone (14)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	97%	Alfa Aesar
<i>N</i> -Benzilidenanilin (15)	C ₁₃ H ₁₁ N	99%	Alfa Aesar
Benzaldehydoxim (16)	C ₇ H ₇ ON	98%	Alfa Aesar
Azobenzen (17)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	98%	Alfa Aesar
Benzonitril (18)	C ₇ H ₅ N	99%	Alfa Aesar
1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -Cyclooctadien (19)	C ₈ H ₁₂	99%	Fluka
α-Isophoron (20)	C ₉ H ₁₄ O	≥ 97% (GC)	Fluka
β-Isophoron (21)	C ₉ H ₁₄ O	≥ 97% (GC)	DSM
2-Methylbut-3-in-2-ol (22)	C ₅ H ₈ O	98%	Aldrich
Ölsäuremethylester (23)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	> 98%	Aldrich
Ölsäure (24)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	90%	Fluka

Tabelle 5.4: Verwendete Reagenzien für die Kopplungsreaktionen

Chemikalien	Formel	Gehalt	Hersteller
4-Iodphenol (25a)	C_6H_5OI	98%	Aldrich
4-Iodtoluol (25b)	C_7H_7I	> 98%	Fluka
4-Bromphenol (25c)	C_6H_5OBr	99%	Aldrich
4-Bromtoluol (25d)	C_7H_7Br	99%	Aldrich
4-Chlorphenol (25e)	C_6H_5OCl	96%	Alfa Aesar
4-Chlortoluol (25f)	C_7H_7Cl	98%	Aldrich
4-Iodbenzol (25g)	C_6H_5I	98%	Merck
4-Brombenzol (25h)	C_6H_5Br	99%	Fluka
Phenylboronsäure (26)	$C_6H_7BO_2$	98%	Aldrich
Styrol (28)	C_8H_8	> 97%	Fluka
Phenylacetylen (29)	C_8H_6	99%	Fluka
Natriumacetat	$C_2H_3NaO_2$	99%	Merck
Natriumcarbonat	$NaCO_3$	99,5%	Fluka
Triethylamin	$N(C_2H_5)_3$	96%	Merck
Kaliumfluorid	KF	98%	Fluka
Harnstoff	CH_4N_2O	99%	Merck
Tetrabutylammoniumbromid	$(C_4H_9)_4NBr$	97%	Aldrich

Tabelle 5.5: Verwendete Lösungsmittel für die Hydrier- und Kopplungsreaktionen

Lösungsmittel	Gehalt	Hersteller
Ethylacetat (AcOEt)	98%	Fluka
Ethanol	99%	Merck
Methanol	97%	Aldrich
Isopropanol	98%	Fluka
Aceton	98%	Fluka
Chloroform	98%	Aldrich
Dioxan	99%	Aldrich
Dodecan	98%	Fluka
Dimethylformamid (DMF)	99%	Merck
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (DMAA)	99%	Aldrich

5.2 Charakterisierung der Trägermaterialien

Für die BET-, XPS-, SEM- und TEM-Messungen sowie für die mikroskopischen Betrachtungen wurden reine bzw. beschichtete Trägermaterialien ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

1) 6-Punkt BET-Messungen

Gerät: Autosorb1, Fa. Quantachrome (Baujahr: 1992);

Analysengas: N₂; Ausheiztemperatur: 350 °C)

2) XPS-Messungen

Gerät: Quantum 2000 (PHI Co. Chanhassen, MN, USA);

monochromatische Al K α Quelle (1486,7 eV)

3) SEM- und EDX-Messungen

Rasterelektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Carl Zeiss, Oberkochen)

EDX-System eXL 10 (Fa. Link, Oxford)

4) TEM-Messungen

Transmissionselektronenmikroskop H7500 (Fa. Hitachi),

120 kV, LAB6 Filament

5) mikroskopische Aufnahmen

Mikroskop Stemi 2000-C (Fa. Carl Zeiss), Vergrößerung: 6.5 – 50x,

Digitalkamera: JVC GZ-MC200E (2 Megapixel, 10-fachen optischer Zoom)

Kaltlichtquelle KL 1500 LCD (Fa. Carl Zeiss)

5.3 Herstellung der Katalysatorsysteme

Die Herstellung der verschiedenen verwendeten Katalysatorsysteme verläuft grundsätzlich ähnlich. Die Beschichtung der Trägermaterialien mit der Metallkomponente erfolgt mittels Nassimprägnierung und anschließender Calcinierung der Katalysatorvorstufe. Die Herstellung der Katalysatorsysteme läuft im Allgemeinen nach folgenden vier Schritten ab:

1. Auflösen der Metallverbindung (0,09 mmol Metall pro 1 g Trägermaterial) in einem geeigneten Lösungsmittel (50 ml).
2. Zugabe des Trägermaterials (1 g).
3. Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (150 rpm, Badtemperatur: 40 °C, 500-900 mbar).
4. Calcinierung der erhaltenen Katalysatorvorstufe bei 300 bzw. 450 °C im Muffelofen (MLS 1200 pyro, Firma MLS GmbH, Leutkirch).

Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der gerüstartigen Struktur des porösen Glaträgers eine Calcinierung nur bis maximal 450 °C möglich ist. Mittels BET-Messungen konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen von > 450 °C die spezifische Oberfläche des Trägers abnimmt (Kapitel 3.1.1). Als Grund wird dabei ein Zusammensintern der Struktur angenommen, da vorhandene offene Poren geschlossen werden und nicht mehr als aktive Katalysatoroberfläche genutzt werden können. Aus diesem Grund wurde versucht, Verbindungen der Metalle zu finden, welche sich bei Temperaturen von < 450 °C zersetzen. Als Vergleich wurden bei einigen Metallen (Pd, Rh, Ru) Verbindungen mit unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen gewählt.

Unterschiede in der Herstellung ergeben sich aufgrund der verschiedenen Metallverbindungen mit ihren spezifischen Zersetzungstemperaturen und ihren Löslichkeiten. Tabelle 5.6 zeigt die eingesetzten Metallverbindungen mit ihren Zersetzungstemperaturen sowie dem verwendeten Lösungsmittel.

Tabelle 5.6: Eckdaten der Metallverbindungen zur Herstellung der verschiedenen Katalysatoren sowie die gewählten Calcinierungstemperaturen

Katalysator	Metallprecursor	mp_{Lit} [°C]	Lösungsmittel	T [°C] ¹
Pd/Träger ²	Pd(OAc)₂	205 (dec.)	Dichlormethan	300
Pd-A/TP	PdCl₂	675 (dec.)	HCl _{aq} (5%)	450
Ce/Pd/TP(I)	Ce(acac)₃ + Pd(OAc)₂	131 / 205	Dichlormethan	300
Ce/Pd/TP(II)	Ce(acac)₃ / Pd(OAc)₂	131 / 205	Dichlormethan	300
Pt/TP	Pt(acac)₂	249-252	Aceton	300
Rh/TP	RhCl₃*xH₂O	100	Aceton	450
Rh-A/TP	Rh(acac)₃	263-264	Aceton	300
Ru/TP	RuCl₃*xH₂O	>500 (dec.)	Aceton	450
Ru-A/TP	Ru(acac)₃	260 (dec.)	Aceton	300
Ir/TP	Ir(acac)₃	269-271	Aceton	300
Co/TP	Co(acac)₃	211 (dec.)	Aceton	300
Ni/TP	Ni(NO₃)₂*6H₂O	56	Aceton	450
Ag/TP	Ag(acac-F₆) (COD)	122-124	Aceton	300
Au/TP	HAuCl₄*3H₂O	254 (dec.)	Aceton	300
Fe/TP	Fe(acac)₃	180	Aceton	300
Cu/Pd/TP(I)	Cu(acac)₂ + Pd(OAc)₂	286 / 205	Aceton	300
Cu/Pd/TP(II)	Cu(acac)₂ / Pd(OAc)₂	286 / 205	Aceton	300

1 - Calcinierungstemperatur (Calcinierungszeit: 2 h plus eine Aufheizphase von 20 min)

2 - Für alle Träger aus Tabelle 5.1

mp_{Lit} – Schmelzpunkt der Metallverbindung laut Literatur (Bestätigt mittels TGA)

dec. – Zersetzung

Die in Tabelle 5.6 dargestellten Cu-haltigen Katalysatoren wurden ausschließlich im Rahmen der C-C-Kopplungsreaktion (Sonogashira-Reaktion) verwendet (Kapitel 3.4.3).

Die Katalysatoren Ce/Pd/TP(I) und Cu/Pd/TP(I) bzw. Ce/Pd/TP(II) und Cu/Pd/TP(II) entstanden in zwei verschiedenen etwas abgewandelten Herstellungsverfahren. Hierbei wurden bei Verfahrensweise (I) beide Metallvorstufen (Ce(acac)₃ und Pd(OAc)₂ bzw. Cu(acac)₂ und Pd(OAc)₂) gemeinsam im Lösungsmittel gelöst und dann analog den Schritten 2-4 der Katalysator hergestellt. Bei Variante (II) der Herstellung wurde zunächst ein Metallprecursor (Ce(acac)₃ bzw. Cu(acac)₂) nach den Schritten 1-4 auf dem Träger imprägniert. Im Anschluss wurde die zweite Metallkomponente (Pd(OAc)₂) in gleicher

Verfahrensweise auf den bereits mit einem Metall (Ce bzw. Cu) beschichteten Träger gebracht. Es wurden bei beiden Herstellungsvarianten (I und II) jeweils 0,09 mmol jedes Metallprecursors verwendet.

Für die Hydrierung von Benzalacetophenon (**1**) wurden ebenfalls Katalysatoren hergestellt mit TRISOPOR[®] als Träger und unterschiedlicher Metallbeladung bzw. unter Variation der Calcinierungszeit (Kapitel 3.1.3). Die Abwandlungen im Herstellungsprozess werden für die entsprechenden Katalysatoren in Tabelle 5.7 dargestellt.

Tabelle 5.7: Abwandlungen des Herstellungsprozesses in der Metallbeladung und Calcinierungszeit

Katalysator	Pd-Gehalt [mmol]	Calcinierungszeit [h]
0,1 m% Pd/TB	0,009	2
0,5 m% Pd/TB	0,045	2
1 m% Pd/TB	0,09	2
Pd/TB	0,09	4
Pd/TB	0,09	6
2 m% Pd/TB	0,18	2

Als Trägersystem für die Katalysatoren wurden zahlreiche Materialien verwendet (Tabelle 5.1). Den größten Teil der Trägermaterialien stellen die porösen Gläser TRISOPOR[®] und TRISOPERL[®] dar. Eine Variation der Parameter Teilchendurchmesser, Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen führt zu einer Vielfalt an verschiedenen porösen Gläsern, welche als Träger zur Verfügung stehen. Des Weiteren kamen ein Schaumglas, ein Aluminiumoxid und drei verschiedene Kieselgele als Trägermaterialien zum Einsatz. Die chemische Zusammensetzung der Träger findet sich in Tabelle 3.1.

5.4. Reaktionsführung und Durchführung der Flüssigphasenhydrierungen

Die Hydrierungen in Flüssigphase wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, in drei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Alle Hydrierungen wurden in Flüssigphase im gewählten Standardlösungsmittel Ethylacetat (AcOEt) durchgeführt, da es vor allem durch seine gute Wasserstoffaufnahmefähigkeit für Reduktionsreaktionen gut geeignet ist. Versuche bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck (p_{atm}) wurden in der Schüttelapparatur durchgeführt (Kapitel 5.4.1) und Reaktionen unter Erhöhung von Temperatur (50 °C) und Druck (max. 8 bar) im QRS in der Mikrowellenapparatur (Kapitel 5.4.2). Eine Steigerung des Druckes bis auf 50 bar wurde durch Verwendung von Stahlautoklaven möglich (Kapitel 4.4.3).

5.4.1 Flüssigphasenhydrierungen in der Schüttelapparatur

Der Aufbau der Apparatur für die Flüssigphasenhydrierung wurde aus [99] übernommen. Als Reaktionsgefäß dient ein Schlenkgefäß. Dabei wurde folgender allgemeiner Ansatz gewählt:

Allgemeiner Ansatz: 15 mmol Substrat (**1-24**)

0,4 g Katalysator (M/Träger) mit 0,09 mmol M / 1g Träger

60 ml Lösungsmittel

Dieser Ansatz wurde für alle Versuch in Kapitel 3.1, Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3.1 verwendet.

Für die Hydrierversuche wurden das gewählte Substrat und Katalysatorsystem im Schlenkgefäß mit dem Lösungsmittel vermischt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Schlenkgefäß wurde mit einem Hahnschliff versehen, auf einem Horizontalschüttler (Modell HS 501 digital) fest eingespannt und an ein Wasserstoffreservoir angeschlossen. Das Schlenkgefäß wurde anschließend mit Wasserstoff befüllt und gespült (3×400 ml). Danach wurde bei 300 U min^{-1} geschüttelt und in definierten Zeitabständen der Wasserstoffstand am Reservoir abgelesen und Proben aus dem Reaktionsgefäß genommen, die im Anschluss gaschromatographisch untersucht wurden. Die Ablesung des Wasserstoffstandes dokumentiert die H_2 -Aufnahme der

Reaktionsmischung, wohingegen die GC-Untersuchungen Aufschluss über den H₂-Verbrauch, das heißt, über den Fortgang der Reaktion liefern.

Es wurden im Weiteren Recyclingversuche (Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.15) durchgeführt, in denen das Katalysatorsystem Pd/TB mehrfach eingesetzt wurde. Nach Ablauf der Hydrierung (1. Einsatz) wurde der Katalysator aus der Reaktionsmischung abgetrennt und erneut verwendet. Die Katalysatorsysteme wurden dreimal recycelt. Dabei wurden zwei verschiedene Reaktionsführungen gewählt. Zum einen wurde der Katalysator nach Abtrennung aus der Reaktionslösung an der Luft getrocknet („ohne Calcinieren“) und dann erneut eingesetzt. Zum anderen wurde nach der Abtrennung ein erneuter Calcinierungsschritt (2 h, 300 °C) eingeschoben, um etwaige Verunreinigungen auf der Oberfläche des Katalysators zu entfernen („mit Calcinieren“). Nach der Calcinierung erfolgt die beschriebene standardmäßige Hydrierung erneut.

5.4.2 Flüssigphasenhydrierung in der Mikrowellenapparatur

Um Versuche unter einer mäßigen Druck- bzw. Temperaturerhöhung durchführen zu können, wurde ein neuartiger Reaktor – QRS („Quarz-Reaktor-System“) – für einen Einsatz in Mikrowellenapparaturen verwendet. Bei dem verwendeten QRS handelt es sich um ein Reaktionsgefäß (max. Füllvolumen 50 ml) aus Quarzglas mit einem Reaktorkopf aus Stahl, welches im Mikrowellengerät Multisynth (MLS Leutkirch) betrieben wird (Abbildung 5.1). Durch ein Einlassventil wird molekularer Wasserstoff direkt in die Reaktionslösung im Inneren des Gefäßes eingeleitet. Das Reaktionsgas wurde mit definiertem Druck kontinuierlich durch den Reaktor geführt, das heißt, über die Abgasleitung wurde der Wasserstoff mit 1,5 ml min⁻¹ abgelassen, um zu erreichen, dass der Wasserstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Die Durchmischung der Reaktionslösung erfolgte mittels Magnetrührung.



Abbildung 5.1: Mikrowellengerät Multisynth (links) und QRS (rechts) der Firma MLS, Leutkirch

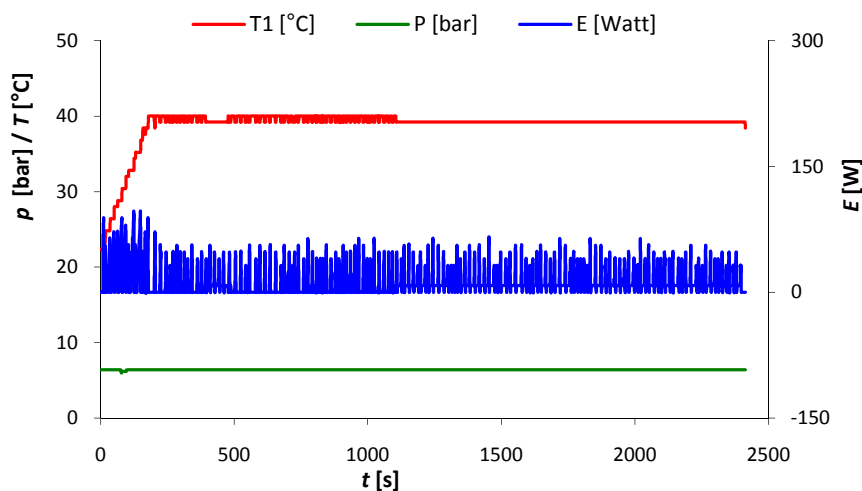


Abbildung 5.2: Temperatur-Druck-Energie-Diagramm für Hydrierreaktion im QRS

Die Messung des Druckes wurde online über einen Drucksensor realisiert. Die Temperatur wurde über einen ATC-CE-Sensor gemessen. Die Parameter Druck, Temperatur und Energie wurden aufgezeichnet und über einen Display angezeigt. In Abbildung 5.2 ist ein Temperatur-Druck-Energie-Diagramm exemplarisch für eine Hydrierreaktion bei 40 °C und 8 bar dargestellt.

Aufgrund der Abmessungen des Reaktorvolumens im QRS wurde der in Kapitel 5.4.1 verwendete Ansatz für die Schüttelapparatur halbiert. Folgender allgemeiner Ansatz für Versuche im QRS wurde gewählt:

Allgemeiner Ansatz: 7,5 mmol Substrat (**1-3**)

0,2 g Katalysator (M/TP) mit 0,09 mmol M / 1g Träger

30 ml Ethylacetat (Lösungsmittel)

Das Substrat und der Katalysator wurden mit dem Lösungsmittel in das Quarzgefäß des QRS gefüllt und in die Apparatur eingespannt. Die Reaktionsparameter Reaktionszeit, Druck und Temperatur wurden wie folgt variiert:

- Reaktionszeit: 10 – 40 min
- Druck: 4 bar; 6 bar; 8 bar
- Temperatur: RT; 50 °C

Die beschriebene Durchführung im QRS und der Ansatz wurden für alle Versuche in Kapitel 3.3.2 verwendet.

5.4.3 Flüssigphasenhydrierungen im Stahlautoklav

Mit Verwendung von Autoklaven wird es möglich, Flüssigphasenhydrierungen bei hohen Drücken und Temperaturen durchzuführen. Es werden 100 ml Stahlautoklaven der Firma Berghoff (Berlin) genutzt, wobei die Durchmischung mittels Magnetrührung erfolgt (Abbildung 5.3). Bei den bisher verwendeten Apparaturen (Kapitel 5.4.1 bzw. Kapitel 5.4.2) wurde ein Wasserstoffreservoir direkt am Reaktionsgefäß angeschlossen. Die Gase werden über ein Einlassventil über die Reaktionslösung in den Autoklaven eingebracht. Bei den Versuchen im Stahlautoklav wurde die Apparatur zunächst dreimal mit Stickstoff (10 bar) und zweimal mit Wasserstoff (10 bar) gespült. Anschließend wurde der gewünschte Druck aufgespresst und das Gefäß vom Reservoir getrennt, das heißt, es erfolgt keine kontinuierliche Einleitung des Reaktionsgases. Es wurde bei Wasserstoffdrücken bis 50 bar und Raumtemperatur gearbeitet wird.



Abbildung 5.3: Stahlautoklav auf Magnetrührertisch

Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde zur Befüllung des Autoklaven auch hier der Standardansatz der Schüttelapparatur halbiert. Der allgemeine Ansatz für Hydrierungen im Stahlautoklaven entspricht dem für Reaktionen im QRS (Kapitel 5.4.2).

Allgemeiner Ansatz: 7,5 mmol Substrat (**1, 2, 3**)

0,2 g Katalysator (M/TP) mit 0,09 mmol M/ 1g Träger

30 ml Ethylacetat (Lösungsmittel)

Alle Versuche in Kapitel 3.3.3 wurden bei RT durchgeführt unter Variation der Reaktionsparameter Reaktionszeit und Druck:

- Reaktionszeit: 30 – 90 min
- Druck: 10 bar; 30 bar; 50 bar

5.5 Reaktionsführung und Durchführung der C-C-Kopplungsreaktionen

Die in Kapitel 3.4 beschriebenen C-C-Kopplungsreaktionen wurden alle im QRS in der Mikrowellenapparatur durchgeführt. Die Durchführung und die Ansätze wurden der Literatur [141] entnommen. Die Ansätze der drei Kopplungsreaktionen sind ähnlich und in Tabelle 5.8 dargestellt.

Tabelle 5.8: Verwendete Ansätze für die Suzuki-, Heck- und Sonogashira-Reaktion

	Suzuki-Reaktion (Kapitel 3.4.1)	Heck-Reaktion (Kapitel 3.4.2)	Sonogashira-Reaktion (Kapitel 3.4.3)
Arylhalogenid	3 mmol 25a-f*	3 mmol 25b, 25d, 25g, 25h	3 mmol 25b, 25d, 25g, 25h
	3,2 mmol Phenylboronsäure (26)	4,8 mmol Styrol (28)	4,8 mmol Phenylacetylen (29)
Base	3 mmol NaOAc, Na ₂ CO ₃ , KF, NEt ₃ , Harnstoff	4,8 mmol NaOAc	4,8 mmol NaOAc
Lösungsmittel	30 ml H ₂ O _(demin)	30 ml DMAA, DMF	30 ml DMAA, DMF
Katalysator	0,15 g Pd/TP (0,0014 mmol Pd)	0,29 g Pd/TP (0,025 mmol Pd)	0,287 g Pd/TP, Cu/Pd/TP(I), Cu/Pd/TP(II) (0,025 mmol Pd; 0,025 mmol Cu)

*Zusatz von TBAB bei **25b, 25d, 25f**

Die Reaktanden werden mit dem Katalysator, der Base und dem Lösungsmittel ins Reaktionsgefäß des QRS gegeben und der QRS in das Mikrowellengerät multisynth eingebaut. Die Durchmischung erfolgt mittels Magnetrührung. Da die Suzuki-Reaktion im wässrigen Milieu stattfindet, wird bei Verwendung der Substrate **25b, 25d** und **25f** (substituierte Toluole) TBAB als Phasentransferkatalysator zugegeben. In Tabelle 5.9 sind die verwendeten Zeit-Temperatur-Programme dargestellt. Dabei wurden Temperaturen und Reaktionszeiten ausgewählt, die in [141] gute Ausbeuten und Selektivitäten erzielt haben.

Tabelle 5.9: Zeit-Temperatur-Programme für C-C-Kopplungsreaktionen

Programm („multisynth“)	T [°C]	$t_{\text{(gesamt)}}$ [min]	$t_{\text{(Aufheizen)}}$ [min]	$t_{\text{(Abkühlen)}}$ [min]	E [W]
Suzuki-Reaktion					
10(2)-150C.mpr	150	12	2	20	400
Heck-Reaktion					
15(5)-200C.mpr	200	15	5	30	400
60(5)-150C.mpr	150	60	5	30	400
Sonogashira-Reaktion					
30(5)-100C.mpr	100	30	5	20	400
30(5)-120C.mpr	120	30	5	20	400
10(2)-150C.mpr	150	12	2	30	500

5.6 Analytik

Bei den Flüssigphasenhydrierungen wurden die Proben (~ 0,5 ml) direkt aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit 1,5 ml Lösungsmittel verdünnt und direkt vermessen. Diese Vorgehensweise wurde ebenfalls für die Proben der Heck- und Sonogashira-Reaktion angewendet. Da die Suzuki-Reaktion im Lösungsmittel Wasser durchgeführt wurde, musste hier eine Extraktion der organischen Komponenten mit MTBE (4 ml) erfolgen. Danach erfolgte die Vermessung der organischen Phase.

Die chromatographischen Analysen wurden an einem Kapillargaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID; HP 5890 Series II) und an einem Kapillargaschromatographen mit massenselektivem Detektor (GC-MS; HP 6890 N / 5972 MS) der Firma Agilent durchgeführt.

GC-FID -Bedingungen

Säule: HP 5 (Agilent), 30 m * 0,32 mm * 0,25 μ m

Injektor: Split-Spiltless-Injektor (T: 280 °C ; Injektionsvolumen: 1 μ l)

Trärgas: Wasserstoff

Detektor: FID (T: 300°C)

Temperatur-Programme

- für Substrate **1** und **14-18**: 25 °C min⁻¹ bis 280 °C (12,2 min halten)

Säulendruck: 10 psi

- für Substrate **2-13** und **19-24**: 35 °C (1 min halten), 4 °C min⁻¹ bis 80 °C, 4,5 °C min⁻¹ bis 90 °C, 35 °C min⁻¹ bis 280 °C

Säulendruck: 5 psi

- für Substrate **25a-h**: 50 °C (3 min halten), 30 °C min⁻¹ bis 150 °C, 280°C / 5 min

Säulendruck: 12 psi

GC-MS -Bedingungen

Säule: HP 5 (Agilent), 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm
Injektor: Split-Splitless-Injektor (T: 280 °C; Injektionsvolumen: 1 µl)
Trärgas: Helium
Detektor: MSD (Anregung: EI; Anregungsenergie: 70 eV)

Temperatur-Programme

- für Substrate **1-24**: 55 °C (1 min halten), 5 °C min⁻¹ bis 150 °C, 20 °C min⁻¹ bis 280 °C (5 min halten)
Säulendruck: 7 psi
- für Substrate **25a-h**: 50 °C (3 min halten), 30 °C min⁻¹ bis 150 °C, 280 °C / 5 min
Säulendruck: 12 psi

6. Literaturverzeichnis

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.H. Wong, *Catalysis from A to Z - 2. Auflage*, WILEY-VCH Weinheim, **2003**.
- [2] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578-3590.
- [3] G. Falini, A. Gualandi, D. Savoia, *Synthesis* **2009**, 2440-2446.
- [4] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Weinheim , **1996**.
- [5] H. Bremer, K.-P. Wendlandt, *Heterogene Katalyse - Eine Einführung*, Akademie Verlag Berlin , **1978**.
- [6] C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka, T. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem* **2008**, *2*, 77-82.
- [7] D. Enache, G. Hutchings, S. Taylor, E. H. Stitt, *Catal. Today* **2005**, *105*, 569-573.
- [8] F. Janowski, *Maschinenmarkt*. **1993**, *99*, 28-33.
- [9] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51-62.
- [10] T. Tschan, M. M. Schubert, A. Baiker, W. Bonrath, H. Lansink-Rotgerink, *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 31-36.
- [11] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, *Selective Hydrogenation of Functionalized Hydrocarbons in Handbook of Heterogenous Catalysis* (G. Ertl), WILEY-VCH Weinheim, **2008**, *7*, 3284-3308.
- [12] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, *14*, 705-706.
- [13] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, *3*, 313-315.
- [14] T. Gloyna, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207-1219.
- [15] K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.
- [16] W. S. Knowles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.

- [17] R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, M. Mahata, Y. Gao, A. Zsimond, H. Yang, *Appl. Catal., A* **2003**, 256, 69-76.
- [18] K. C. Caster, R. D. Walls, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 764-770.
- [19] L. Kaluza, Z. Vit, M. Zdrazil, *Appl. Catal., A* **2005**, 282, 247-253.
- [20] H. K. Yeo, K. H. Han, *J. Alloys. Compd.* **2009**, 477, 278-282.
- [21] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 19-30.
- [22] F. Janowski, W. Heyer, *Wiss. Z. Univ. Halle* **1986**, 5, 30-44.
- [23] W. Haller, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 686-672.
- [24] W. Vogel, *Glaschemie - 3. Auflage*, Springer-Verlag Berlin, **1994**.
- [25] O. S. Moltschanowa, *Glas und Keramik* **1957**, 14, 5-7.
- [26] H. Dislich, *Glastechn. Ber.* **1971**, 44, 1-8.
- [27] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 2209-2218.
- [28] I. D. Chapman, M. L. Hair, *J. Catal.* **1963**, 2, 145-150.
- [29] W. Gille, O. Kabisch, S. Reichl, D. Enke, D. Fürst, F. Janowski, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 54, 145-153.
- [30] G. D. Yadav, S. V. Lande, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 247, 253-259.
- [31] P. Kraft, K. Popaj, *Tetrahedron* **2006**, 62, 12211-12219.
- [32] G.-D. Liang, J.-T. Xu, Z.-Q. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 2632-2638.
- [33] O. Dayan, B. Cetinkaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 271, 134-141.
- [34] M. Glinski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, 97, 275-279.
- [35] D. G. Blackmond, M. Ropic, M. Stefinovic, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 457-

463.

- [36] P. W. Atkins, *Die Eigenschaft von Oberflächen in Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Weinheim, **2001**, 941-945.
- [37] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, *Selective Hydrogenation of Hydrocarbons in Handbook of Heterogenous Catalysis* (G. Ertl), WILEY-VCH Weinheim, **2008**, 7, 3266-3284.
- [38] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, P. Claus, M. Wollny, N. Oldenburg, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 923-929.
- [39] M. Casella, G. Santori, A. Moglioni, V. Vetere, J. Ruggera, G. Iglesias, O. Ferretti, *Appl. Catal., A* **2007**, 318, 1-8.
- [40] M. Boutros, F. Launay, A. Nowicki, D. Onfroy, V. Herledan-Semmer, A. Roucoux, A. Gedeon, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, 259, 91-98.
- [41] J. Ning, J. Xu, J. Liu, F. Lu, *Catal. Lett.* **2006**, 109, 175-180.
- [42] W. H. Schlichter, A. W. Frahm, *Tetrahedron Asym.* **1992**, 3, 329-332.
- [43] R. L. Augustine, P. Techasauvapak, *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, 95-99.
- [44] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 81-97.
- [45] P. Claus, *Catalysis of Organic Reactions. Chemical Industries Series.* (R. E. Malz), New York, **1996**, 68, 419.
- [46] M. A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* **1989**, 115, 65-71.
- [47] P. Claus, D. Selent, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67, 586-591.
- [48] A. Giroir-Fendler, P. Gallezot, *J. Catal.* **1990**, 5, 175-180.
- [49] M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, 166, 25-35.
- [50] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, 152, 217-236.

- [51] H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **1990**, *125*, 227-242.
- [52] M. Bron, A. Knop-Gericke, D. Teschner, A. Scheybal, M. Hävecker, R. Födisch, D. Hönicke, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.* **2005**, *234*, 37-47.
- [53] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **2003**, *213*, 86-94.
- [54] S. Schimpf, J. Gaube, P. Claus, *Selective Hydrogenation of Multiple Unsaturated Compounds in Basic Principles in Applied Catalysis* (M. Bearns), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **2004**, 87-123.
- [55] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- [56] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **1999**, 2151-2153.
- [57] R. A. Grey, US-Patent 5892066, 1997.
- [58] M. Kreich, P. Claus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7800-7804.
- [59] G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press London, **1962**, 254.
- [60] A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 341-346.
- [61] R. Maurel, J. Tellier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *11*, 4650-4656.
- [62] A. J. Bates, Z. K. Leszczynski, J. J. Phillipson, P. B. Wells, G. R. Wilson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2435-2440.
- [63] E. F. Meyer, R. L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2881-2887.
- [64] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie - 3. Auflage* (H. Butenschön), Wiley-VCH Weinheim, **2000**, 579-580.
- [65] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446-449.
- [66] N. Semagina, M. Grasmann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2007**, *251*, 213-222.

- [67] P. Baumeister, H. U. Blaser, U. Siegrist, M. Studer, *Catal. Org. React.* **1998**, 75, 207-213.
- [68] O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Edition* **2004**, 43, 6250-6284.
- [69] D. Adam, *Nature* **2003**, 421, 571-572.
- [70] L. Piras, E. Genesio, C. Ghirion, M. Taddei, *Synlett* **2008**, 1125-1128.
- [71] G. S. Vanier, *Synlett* **2007**, 1, 131-135.
- [72] A. Sharma, V. Kumar, A. K. Sinha, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 354-360.
- [73] N. Chapman, B. Conway, F. O'Grady, M. D. Wall, *Synlett* **2006**, 1043-1047.
- [74] J. F. Quinn, D. R. Razzano, K. C. Golden, B. T. Gregg, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6137-6140.
- [75] S. Lutsenko, C. Moberg, *Tetrahedron Asym.* **2001**, 12, 2529-2532.
- [76] C. O. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Divers.* **2009**, 13, 71-193.
- [77] S. P. Bawane, S. B. Sawant, *Chem. Eng. J.* **2004**, 103, 13-19.
- [78] I.M. Viella, I. Borbath, J.L. Margitfalvi, K. Lazar, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Appl. Catal., A* **2007**, 326, 37-47.
- [79] F. Schneider, *Diplomarbeit*, FSU Jena, **2005**.
- [80] C. Schmöger, *Diplomarbeit*, FSU Jena, **2006**.
- [81] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B* **1998**, 19, 261-266.
- [82] U. Feuerriegel, W. Klose, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 70, 449-452.
- [83] Z. Bastl, P. Mikusik, *Czech. J. Phys.* **1984**, 34, 989-993.
- [84] J. K. Reddy, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1540-1546.

- [85] C. Korsvik, S. Patil, S. Seal, W. T. Self, *Chem. Commun.* **2007**, 1056-1058.
- [86] Y. Matsumura, K. Kagawa, Y. Usami, M. Kawazoe, H. Sakurai, M. Haruta, *Chem. Commun.* **1997**, 657-658.
- [87] A. M. Contreras, X.-M. Yan, S. Kwon, J. Bokor, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2006**, *111*, 5-13.
- [88] M. del C. Aguirre, R. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal., A* **2002**, *233*, 183-196.
- [89] U. Singh, M. Vannice, *J. Catal.* **2001**, 73-75.
- [90] S. Yilmaz, S. Ucar, L. Artok, H. Gulec, *Appl. Catal., A* **2005**, 261-267.
- [91] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 293-299.
- [92] P. Mc Morn, G. Roberts, G. Hutchings, *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 203-206.
- [93] E. Lukasik, I. Fonesca, R. Lukasik, Y. Tarasenko, M. Ponte, A. Paiva, G. Brunner, *Green Chem.* **2007**, *9*, 427-430.
- [94] R. Grau, P. Zgolicz, C. Gutierrez, H. Taher, *J. Mol. Catal. A: Chem* **1999**, *148*, 203-214.
- [95] T. Hirata, A. Matsushima, Y. Sato, T. Iwasaki, H. Nomura, T. Watanabe, S. Toyoda, S. Izumi, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2009**, *59*, 158-162.
- [96] T. Sato, C. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, *Appl. Catal., B* **2004**, *49*, 181-185.
- [97] M. Pisarek, M. Lukaszewski, P. Winiarek, P. Kedzierzawski, M. Janik-Czachor, *Appl. Catal., A* **2009**, *358*, 240-248.
- [98] A. Stolle, *Diplomarbeit*, FSU Jena, **2005**.
- [99] A. Stolle, C. Brauns, M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, M. Findeisen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3317-3325.
- [100] K. Zhu, L. D. Souza, R. Richards, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1065-1069.

- [101] A. Schmidt, R. Schomäcker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1677-1681.
- [102] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807-819.
- [103] A. Schmidt, R. Haidar, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2005**, *104*, 305-312.
- [104] Y. Bazhenov, L. Kasyanova, A. Bokin, B. Kutepov, A. Khazipova, E. Travkin, N. Shchadneva, R. Khusnutdinov, U. Dzhemilev, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 242-245.
- [105] I. I. Illina, I. L. Simakova, V. A. Semikolenov, *Kinet. Catal.* **2002**, *43*, 645-651.
- [106] A. F. Pérez-Cadenas, F. Kapteijn, M. M. P. Ziverink, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **2007**, *128*, 13-17.
- [107] G. M. Tonetto, J. F. Sánchez, M. L. Ferreira, D. D. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *299*, 88-92.
- [108] A. Schmidt, R. Schomäcker, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, *271*, 192-199.
- [109] A. Karavanov, V. Gryaznov, V. Lebedeva, I. Litvinov, A. Vasilkov, A. Olenin, *Catal. Today* **1995**, *25*, 447-450.
- [110] N. Semagina, A. Bykov, E. Sulman, V. Matveeva, S. Sidorov, L. Dubrovina, P. Valetsky, O. Kiselyova, A. Khokhlov, B. Stein, L. Bronstein, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 273-284.
- [111] W. Bonrath, T. Netscher, *Appl. Catal., A* **2005**, *280*, 55-73.
- [112] W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher, *Catal. Today* **2007**, *121*, 45-57.
- [113] Autorenkollektiv, *Organikum - 21. Auflage*, WILEY-VCH Weinheim, **2001**, 466-467.
- [114] R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J. Daran, R. Poli, J. Dunne, A. Withwood, C. Godard, S. Duckett, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1803-1816.
- [115] Autorenkollektiv, *Organikum - 21. Auflage*, WILEY-VCH Weinheim, **2001**, 341-342.

- [116] G. Streuken, F. Schüth, *J. Alloys. Compd.* **2009**, 57-60.
- [117] X. Jurvilliers, R. Schneider, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, 17, 161-167.
- [118] E. V. Starodubtseva, V. I. Sokolov, V. V. Bashiov, Y. N. Novikov, E. V. Martynova, M. G. Vinogradov, O. V. Turova, *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 209-210.
- [119] N. Semagina, A. Renken, D. Laub, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2007**, 251, 308-314.
- [120] P. Frediani, L. Rosi, L. Cetarinni, M. Frediani, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2650-2657.
- [121] A. Toti, P. Frediani, A. Salvini, L. Rosi, C. Giolli, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3641-3651.
- [122] L. Briquet, D. P. Vercauteren, J.-M. Andre, E. A. Perpete, D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 435, 257-262.
- [123] P. P. Birnbaum, J. H. Linford, D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 735-743.
- [124] T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Z.-D. Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, 26, 5944-5949.
- [125] J. I. Gutiérrez, R. López-Fonseca, C. González-Ortiz de Elguea, M. P. Gonzáles-Marcos, J.-R. Gonzáles-Velasco, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, 70, 341-348.
- [126] J. Li, M. Qiao, J. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 169, 295-301.
- [127] S.-H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, 10, 1015-1024.
- [128] F. Moura, E. Santos, R. Lago, M. Vargas, M. Araujo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 226, 243-251.
- [129] G. Zhang, L. Wang, K. Shen, D. Zhao, H. S. Freemann, *Chem. Eng. J.* **2008**, 141, 368-374.
- [130] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317-3321.

- [131] B. Bandgar, S. Bettigeri, J. Phopase, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6959-6963.
- [132] S. Paul, J. Clark, *Green Chem.* **2003**, 5, 635-640.
- [133] K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1827-1835.
- [134] K. Hayashi, S. Kim, Y. Kono, M. Tamura, K. Chiba, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 171-174.
- [135] A. Suzuki, K. Yamada, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440.
- [136] A. Suzuki, N. Miyaura, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 19, 866-868.
- [137] N. Phan, M. van der Sluys, C. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609-613.
- [138] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. L. Hazelwood, *Angew. Chem., Int. Edition* **2002**, 41, 4120-4122.
- [139] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2973-2976.
- [140] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, 2419-2440.
- [141] C. Schmöger, T. Szuppa, A. Tied, F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, *ChemSusChem* **2008**, 1, 339-347.
- [142] H. Zhou, G. L. Zhuo, X. Z. Jiang, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2006**, 248, 26-31.
- [143] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320-2322.
- [144] C. Yi, R. Hua, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2573-2576.
- [145] F. Alonso, I. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11771-11835.
- [146] J. Li, A. Mau, C. Strauss, *Chem. Commun.* **1997**, 1275-1277.
- [147] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Yamadakami, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4469.
- [148] P. Li, L. Wang, H. Li, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8633-8638.
- [149] J.-C. Hierso, A. Fihiri, R. Amardeil, P. Meunier, *Org. Lett.* **2004**, 20, 3473-3477.

- [150] D. Mery, K. Heuze, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2003**, 1934-1937.
- [151] B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 391-397.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den.....

Christine Schmöger

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

C. Schmöger, *Diplomarbeit*, **2006**.

Titel: „Ausgewählte chemische Reaktionen an Pd/Glas-Katalysatorsystemen“

C. Schmöger, T. Szuppa, A. Tied, F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, *ChemSusChem*, **2008**, 4, 339-347.

Titel: „Pd on Porous Glass: A Versatile and Easily Recyclable Catalyst for Suzuki and Heck Reactions“

C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, W. Lautenschläger, *LABO Magazin für Labortechnik+ Life Sciences*, Mai **2008**.

Titel: „Mikrowellenassistierte Hydrierungen im innovativen Mikrowellen-Reaktorsystem“

C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka, T. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 77-82.

Titel: „A Practical Approach for Ambient-Pressure Hydrogenations Using Pd on Porous Glass“

Tagungsbeiträge

Advances in Microwave-Assisted Organic Synthesis (MAOS), Budapest, **2006**, 26-27 August, C. Schmöger, B. Ondruschka;

Poster: „Microwave-promoted cross-Coupling reaction using palladium on glass“

IUPAC ICGC – 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden, **2006**, 10-15 September, F. Schneider, B. Ondruschka, C. Schmöger, S. Leonhardt;

Poster: „Towards Influence of Alternative Energy Forms on C-C-Coupling-Reactions“

COST D32, Bratislava, **2007**, 11-12 Mai, C. Schmöger, R. Trotzki, F. Schneider, B. Ondruschka

Vortrag: „Microwave-promoted cross coupling reactions using palladium on glass“

2nd Symposium on Microwave Accelerated Synthesis (M.A.S.), Düsseldorf, **2007**, 25-28 September, C. Schmöger, B. Ondruschka

Vortrag: „Microwave-promoted cross coupling reactions using palladium on glass“

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **2008**, 27-29 Februar, C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka

Poster: „Pd on silica – a powerful hydrogenation catalyst“

2nd European Chemistry Congress, Turin, **2008**, 16-20 September, C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka

Poster: „Pd on porous glass – a powerful hydrogenation catalyst“

International Symposium on Green Chemistry of Environment and Health, München, **2008**,

13-16 Oktober, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka

Poster: „Microwave-assisted hydrogenations in an innovative microwave system“

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **2009**, 11-13 März, C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka

Poster: „Pd on silica – a powerful hydrogenation catalyst“

Nano-Workshop (Nanoporöse Glasformkörper und Applikationen), Bitterfeld, **2009**, 24 März, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka

Vortrag: „Poröse Gläser als Trägermaterial in der Katalyse“

16th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC), Prag, **2009**, 12-16 Juli, C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka

Poster: „Liquid-phase hydrogenation of terpenes with palladium on porous glass“

Anhang

A.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_1 und k_2

Es wurden für verschiedene Trägersysteme die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnet, um bessere Aussagen in Bezug auf die Aktivität der verschiedenen Systeme zu erhalten (Kapitel 3.1, Tabelle 3.2). Die genaue Berechnung ist exemplarisch an einem Beispiel in Abbildung A.1 und Abbildung A.1a gezeigt. Für Berechnungen wurde der zeitliche Wasserstoffverbrauch für die verschiedenen Systeme betrachtet. Die Berechnungen wurden über die Annahmen einer Reaktion pseudo-nullter Ordnung, welche zum Ende der Reaktionszeit in Reaktion pseudo-erster Ordnung übergeht, mittels klassischer linearer Regressionen bestimmt. In Abbildung A.1a wurden in beiden Reaktionsbereichen lineare Regressionen durchgeführt, wobei die erhaltenen Anstiege (m) der Geraden die Geschwindigkeitskonstante k darstellen.

Geradengleichung der linearen Regression: $y = m \cdot x + n$

Reaktion pseudo-nullter Ordnung: $y = m \cdot x \text{ mit } n = 0$

$$\underline{m = k_1 = 2,8439}$$

Reaktion pseudo-erster Ordnung: $y = m \cdot x + n$

$$m = k_2 = 0,0026$$

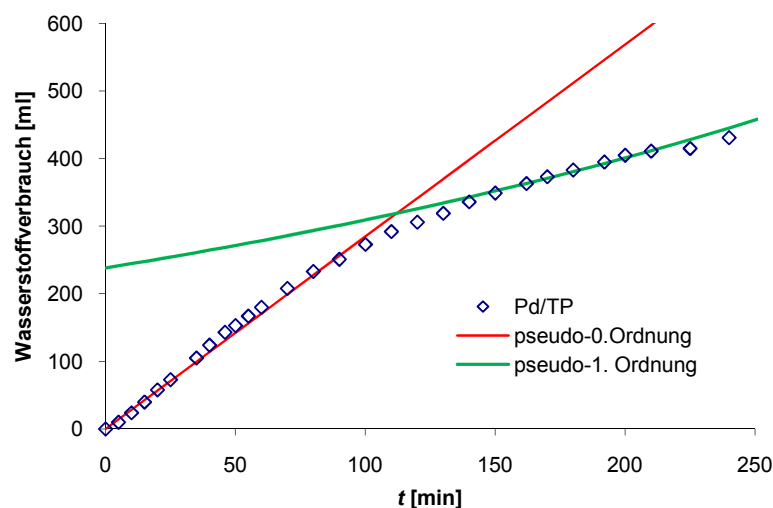


Abbildung A.1: Zeitabhängige Darstellung des Wasserstoffverbrauchs mit Geraden-
darstellung der pseudo-nullter Ordnung und pseudo-erster Ordnung

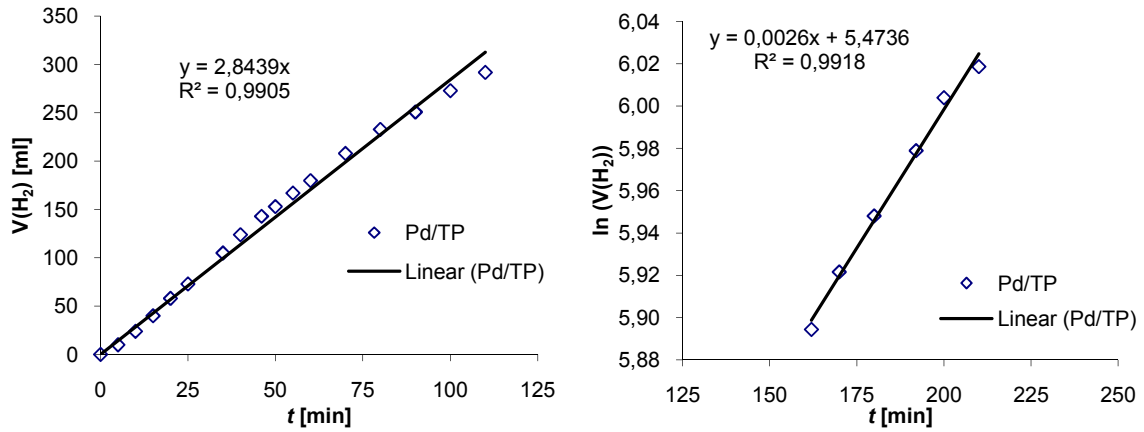


Abbildung A.1a: Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 mittels der
Wasserstoffverbrauchskurven des Systems Pd/TP.

A.2 Trägermaterial Schaumglas (K3)

Zu Beginn der Versuche wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, zahlreiche verschiedene Trägermaterialien getestet. Neben den porösen Gläsern wurde auch ein Schaumglas (K3) der Firma Trovotech / Bitterfeld verwendet. Das Schaumglas wird aus Recyclingglas hergestellt. Dadurch kommt eine relativ variable Zusammensetzung des Schaumglases zustande. Es besteht aus:

71-74% SiO₂; 9-14% Na₂O; 9-13,5% CaO; 1,5-4% MgO; 1-2,5% Al₂O₃; 0-1% K₂O.

Es sollte ein Vergleich zwischen zwei verschiedenen Glaträgern - poröses Glas und Schaumglas - angestellt werden. Aufgrund von komplexen Problemen mit dem System K3 wurde es aus weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Zu den Komplikationen zählen starke Kontaminationen der Analysegeräte (GC-FID bzw. GC-MS). Durch einen starken Pd-Eintrag in Injektor und Säule des Gaschromatographen kam es zur Verfälschung von Analysenergebnissen. Da das GC-FID Gerät mit dem Trägergas Wasserstoff betrieben wird, kam es zu Pd-katalysierten Hydrierungen der Edukte direkt im Gaschromatographen. Nach verschiedenen Testversuchen und -messungen konnte das sehr feine Trägermaterial K3 (beschichtet mit Palladium – Pd/K3) als Ursache dieser Probleme erkannt werden. Des Weiteren war die Abtrennung des Katalysators Pd/K3 komplexer als für die anderen Katalysatoren aufgrund seiner sehr geringen Teilchengröße ($d_{50} = 3 \mu\text{m}$).

Aus diesen Gründen wurde auf eine weitere Verwendung des Trägermaterials Schaumglas verzichtet und als ungeeignet für diese Anwendung bewertet.

A.3 Berechnungen der Oberflächenbedeckung für monomolekulare Schichtdicken für die Systeme Pd/TB bzw. Pd/TP

Im Folgenden findet sich eine theoretische Berechnung zur Oberflächenbedeckung für die Annahme monomolekularer Schichtdicke für Pd auf den Trägern TP bzw. TB.

Gegebene Daten

Molmasse M Pd(OAc) ₂ :	224,51 g mol ⁻¹ (M -Pd: 106,42 g mol ⁻¹)
Porenoberfläche (A) TB:	98,2 m ² g ⁻¹
Porenoberfläche (A) TP:	95,7 m ² g ⁻¹
Ansatz:	1 g Glas = 20 mg Pd(OAc) ₂

Stoffmenge n (Pd(OAc)₂): $n = \frac{m}{M}$

$$n = 0,02 \text{ g} / 224,51 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\underline{n = 0,089 \text{ mmol g}^{-1} \text{ Glas}}$$

Masse m (Pd): $m = n \cdot M$

$$m = 106,42 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,089 \text{ mmol g}^{-1} \text{ Glas}$$

$$\underline{m = 9,47 \text{ mg Pd} / \text{g Glas}}$$

Volumen V (Pd): $\rho = m / V$

$$V = m / \rho$$

$$V = 9,47 \times 10^{-3} \text{ g Pd} / \text{g Glas} / 12,02 \text{ g} / \text{cm}^3$$

$$V = 7,88 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ Pd} / \text{g Glas} = 7,88 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pd} / \text{g Glas}$$

Schichtdicke **TB**: $D = V / A$

$$D = 7,88 * 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pd} / \text{g Glas} / 98,2 \text{ m}^2 * \text{g}^{-1}$$

$$\underline{D = 8,024 * 10^{-12} \text{ m} = 8,0 \text{ pm} = 0,08 \text{ \AA}}$$

Schichtdicke **TP**: $D = V / A$

$$D = 7,88 * 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pd} / \text{g Glas} / 95,7 \text{ m}^2 * \text{g}^{-1}$$

$$\underline{D = 8,234 * 10^{-12} \text{ m} = 8,2 \text{ pm} = 0,08 \text{ \AA}}$$

Aufgrund ähnlicher Textur sind die erhaltenen Schichtdicken nahezu identisch für beide Katalysatoren.

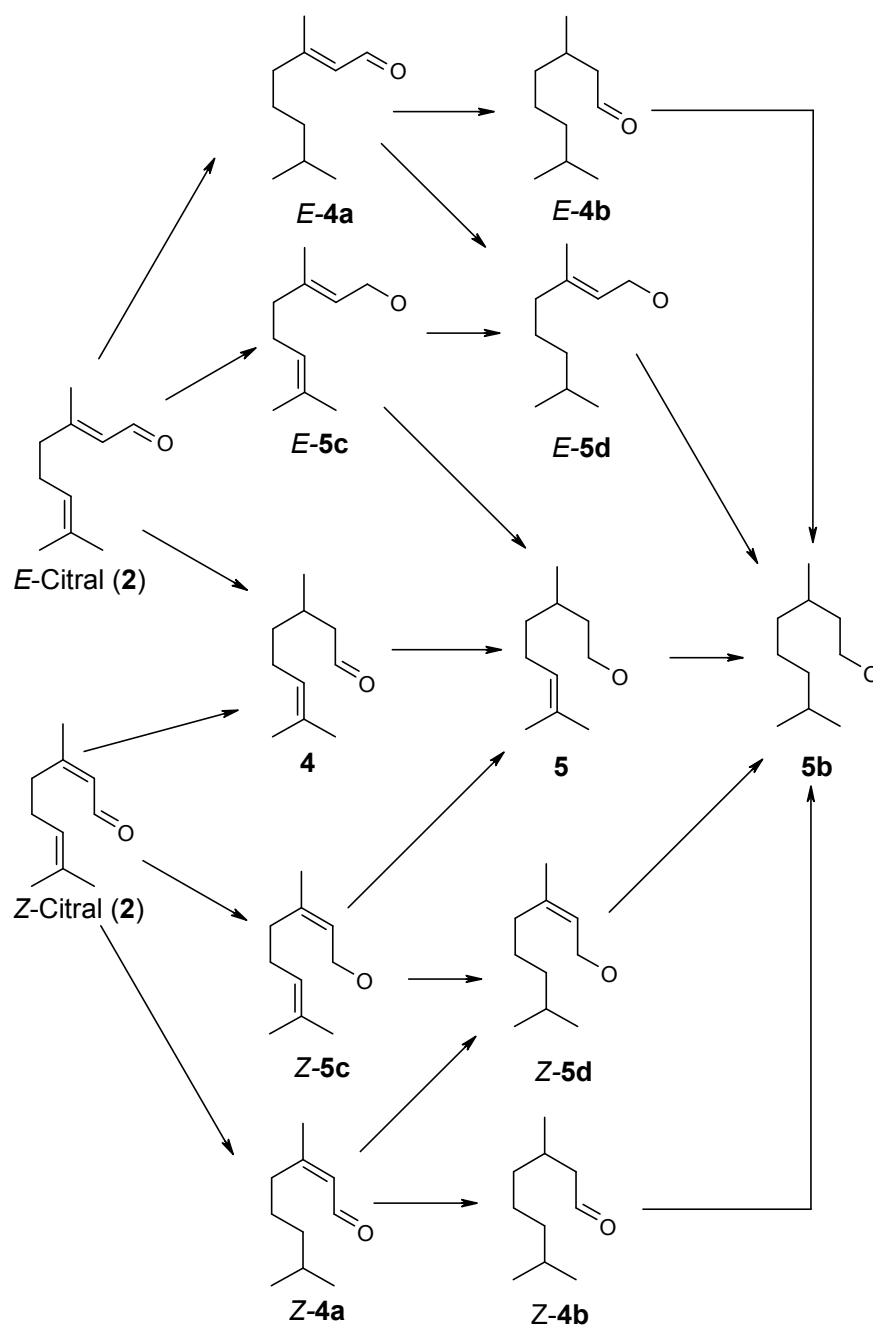
A.4 Komplexes Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**) [9,91]

Abbildung A.4: Komplexes Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von *E/Z*-Citral (**2**); Citronellal (**4**), 6,7-Dihydrocitral (**4a**), 3,7-Dimethyloctanal (**4b**), β -Citronellol (**5**), 3,7-Dimethyl-1-octanol (**5b**), 3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ol (**5c**), 3,7-Dimethylocta-2-en-1-ol (**5d**)